

# **Wirkungsquerschnitte und Winkelverteilungen von Photoelektronen bei der Photoionisation von Fullerenen**

von

Dipl.-Phys. Thomas Liebsch

aus Herzberg

dem

Fachbereich Physik  
der Technischen Universität Berlin  
zur Verleihung des akademischen Grades  
Doktor der Naturwissenschaften  
vorgelegte Dissertation

Berlin 1998

D83

Promotionsausschuß

Vorsitzender: Prof. Dr. C. Thomsen

Berichter: Prof. Dr. P. Zimmermann  
Prof. Dr. U. Becker  
Prof. Dr. J. Fink

Arbeit eingereicht am: 02. 10. 1997

Arbeit angenommen am: 06. 04. 1998

Tag der mündlichen Prüfung: 20. 04. 1998

# Inhalt

<b>1 ZUSAMMENFASSUNG</b>	<b>2</b>
<b>2 EINLEITUNG</b>	<b>3</b>
2.1 PROBLEMSTELLUNG	3
2.2 MOLEKÜLORBITALSHEMA	4
<b>3 DER EXPERIMENTELLE AUFBAU</b>	<b>6</b>
3.1 STRAHLUNGSQUELLEN	6
3.1.1 Wiggler/Undulator	6
3.1.2 Monochromatoren	7
3.2 REZIPIENT	7
3.2.1 Elektronenspektrometer	7
3.2.2 Ofen	9
3.3 MEßDATENERFASSUNG UND AUSWERTUNG	10
3.3.1 Rohspektrenaufnahme	10
3.3.2 Kalibrationsmessungen	10
3.3.3 Auswertung der Spektren	11
<b>4 ERGEBNISSE UND DISKUSSION</b>	<b>13</b>
4.1 C <sub>60</sub> : VALENZSCHALENIONISATION	13
4.1.1 Partielle Wirkungsquerschnitte	16
4.1.2 Winkelverteilung	18
4.1.3 Wirkungsquerschnittsoszillationen	19
4.1.4 Deutungsversuche	20
4.1.5 Quantenoszillationen: Das Modell der “stehenden Wellen“	21
4.2 C <sub>60</sub> : K-SCHALENIONISATION	23
4.2.1 1s- Photoelektronenspektren	23
4.2.2 Folgezerfälle: Auger und Doppelauger	25
4.2.3 Satelliten	28
4.2.4 Die “Plasmon“-Linie	30
4.3 C <sub>70</sub> : VALENZSCHALENIONISATION	33
4.3.1 Verzweungsverhältnisse	33
4.3.2 Partielle Wirkungsquerschnitte	35
4.3.3 Winkelverteilung	36
4.3.4 Vergleich mit C <sub>60</sub>	36
<b>5 AUSBLICK</b>	<b>37</b>
<b>6 ANHANG</b>	<b>39</b>
6.1 MATERIALKONSTANTEN DES FREIEN UND KONDENSIERTEN C <sub>60</sub> - MOLEKÜLS	39
6.2 ERGÄNZUNG ZUM MODELL DER STEHENDEN WELLEN	40
<b>7 LITERATURVERZEICHNIS</b>	<b>45</b>
<b>8 VIELEN DANK...</b>	<b>50</b>

# 1 Zusammenfassung

Der Verlauf der partiellen Wirkungsquerschnitte der Valenzphotoionisation der Fullerene  $C_{60}$  und  $C_{70}$  wurde in der Gasphase im Bereich von  $\hbar\omega = 20$  eV bis  $\hbar\omega = 125$  eV gemessen. Die Wirkungsquerschnitte der obersten Molekülorbitale oszillieren in Abhängigkeit von der Photonenenergie  $\hbar\omega$ . Dieser Effekt wurde vorher bereits an dünnen  $C_{60}$ -Filmen gefunden, die Ursache der unerwarteten Photonenenergieabhängigkeit war jedoch zunächst unklar. Soweit bekannt, sind photonenenergieabhängige Oszillationen des Wirkungsquerschnitts bei freien Atomen, Molekülen und Clustern bis dahin noch nie beobachtet worden. Es konnte gezeigt werden, daß die Periodizität der Intensitätsoszillationen für die kondensierte und gasförmige Phase übereinstimmt. Die radiale Symmetrie des  $C_{60}$ -Clusters legt es nahe, das Phänomen auf die Ausbildung "stehender Wellen" im Potential des kugelförmigen Moleküls zurückzuführen. Die Periodizität der Oszillationen hängt von den Randbedingungen, d.h. vom Cluster-radius und vom Potential ab. Die Intensitätsoszillationen des  $C_{70}$ -Clusters sind zwar im Vergleich zu  $C_{60}$  weniger stark ausgeprägt, ihre Periodizität ist dagegen nahezu gleich.

Ferner wurde der Rumpfionisationswirkungsquerschnitt von  $C_{60}$  untersucht. Oberhalb der K-Ionisationsenergie tragen sowohl Doppelanregungen als auch eine Formresonanz zum C(1s)-Wirkungsquerschnitt bei. Der Anteil von Doppelaugerzerfällen an der Augerintensität beträgt etwa ein Drittel der Gesamtintensität. Das ist ein unerwartet hoher Anteil.

Im Rahmen der Fehlergrenzen werden diese Befunde von Ionenratenmessungen ( $C_{60}^+$ ,  $C_{60}^{2+}$  und  $C_{60}^{3+}$ ) anderer Autoren gestützt.

## 2 Einleitung

### 2.1 Problemstellung

Fünf Jahre nach der Entdeckung der Fullerene ( $C_{60}$ ,  $C_{70}$ , ...) [1, 2] gelang es, wägbare Mengen dieses kugel- bzw. ellipsoidförmigen Moleküls zu synthetisieren [3]. Nunmehr war es möglich, die elektronischen Eigenschaften der Fullerene und ihrer Verbindungen zu erforschen. Die Erwartung, im Zuge dieser Untersuchungen technische Anwendungen - etwa Katalysatoren - zu entdecken, hat sich bislang noch nicht erfüllt. Das Interesse konzentrierte sich zunächst auf die feste Phase dieses neuen Moleküls. An dünnen Filmen wurde die Lage der elektronischen Energieniveaus mittels Photoelektronen-Spektroskopie (PES) untersucht [4-7]. Vor Beginn dieser Arbeit lag nur je ein einziges Gasphasenspektrum von  $C_{60}$  und  $C_{70}$  vor, welches mit einer He(I)-Gasentladungslampe bei einer Photonenenergie von  $\hbar\omega = 21,22$  eV aufgenommen wurde, um die Ionisierungsenergie des freien Moleküls zu messen [8, 9]. Es konnte gezeigt werden, daß die Lage der elektronischen Energieniveaus in beiden Phasen qualitativ übereinstimmt. Dieses Ergebnis wurde durch detailliertere Untersuchungen der Valenz- und Rumpfelektronenspektren bestätigt [10, 11]. Der Verlauf der Photoionisationswirkungsquerschnitte von Fullerenen in der Gasphase war jedoch weitgehend unbekannt. Von kleineren kohlenstoffhaltigen Molekülen war bekannt, daß diese Formresonanzen sowohl im Valenz- als auch im Rumpfniveaubereich aufweisen. Darüber hinaus bestand die Vermutung, daß auch Cooper-Minima im Wirkungsquerschnitt derartiger Moleküle auftreten könnten. Es lag daher nahe, den Verlauf der Photoionisationswirkungsquerschnitte in der Gasphase genauer zu messen. Die ersten Messungen zeigten in der Tat Anzeichen für Minima und Maxima im Wirkungsquerschnitt, die vorläufig als eine Sequenz von Cooper-Minima und Formresonanzen gedeutet wurden. Diese ersten Ergebnisse gaben Anlaß zu einem kritischen Vergleich mit den entsprechenden Daten aus Festkörpermessungen.

Dabei stellte sich heraus, daß die Ionisationswahrscheinlichkeit der beiden obersten Molekülorbitale des kondensierten  $C_{60}$  völlig unerwartete Variationen mit der Photonenenergie zeigt, d. h. die bedingte Wahrscheinlichkeit, mit der bei Photoionisation ein Elektron aus einem dieser beiden Molekülorbitale emittiert wird, oszilliert mit der Photonenenergie [12, 13]. Diese Variationen im Photoionisationswirkungsquerschnitt des kondensierten  $C_{60}$ -Moleküls wurden auf bandähnliche Strukturen im Ionisationskontinuum des Festkörpers mit alternierender Symmetrie zurückgeführt [12]. Da - wie oben bereits erwähnt - Photoelektronenspektren beider Phasen sehr gut übereinstimmen, lag es nahe, weitere Meßpunkte aufzunehmen, um zu klären, ob diese Übereinstimmung rein zufälliger Art oder auf Grund tieferer Zusammenhänge bedingt war. Daher wurden systematische Meßserien sowohl von  $C_{60}$  als auch von  $C_{70}$  aufgenommen, die in dieser Arbeit beschrieben werden sollen. Diese ermöglichten es, die beobachteten Wirkungsquerschnittsoszillationen neu zu interpretieren.

## 2.2 Molekülorbitalschema

Die Energieniveaus der 60 C-2p Elektronen des C<sub>60</sub> - Clusters lassen sich aufgrund der Kugelsymmetrie durch ein elementares Modell angeben, da der Bahndrehimpuls  $\ell$  eines Elektrons im kugelsymmetrischen Potential eine Konstante der Bewegung ist [14, 15]. Dies ist eine Besonderheit des C<sub>60</sub> - Clusters. Dieser Ansatz wird "Modell freier Elektronen" genannt. Die Niveaus, zu denen nur die C-2p Elektronen beitragen, sind in Tabelle 1 angegeben.

Ein ähnlich einfaches Modell wurde vor fast 50 Jahren für das "kreisförmige" Benzol-Molekül vorgeschlagen [16]. Die Energieniveaus der Elektronen in den sp<sup>2</sup>-hybridisierten Orbitalen lassen sich mit dem hier vorgestellten Modell nicht berechnen, da sie fester gebunden und nicht frei beweglich sind [16]. Sie haben im C<sub>60</sub> keinen direkten Einfluß auf die optischen Eigenschaften des Moleküls. NMR-Messungen an endohedralen Clustern, die ein <sup>3</sup>He- Atom enthalten, zeigen, daß zumindest die C-2p Elektronen in der Kugelschale (teilweise) delokalisiert sind [17, 18]. Wären diese Elektronen ganz frei beweglich, so müßten die Sechsecke, aus denen das Molekül zusammengesetzt ist, wie im Benzol-Molekül exakt gleichseitig sein [19]. Die Kugelschale wird als unendlich dünn angenommen. Ein realistischer Wert für ihre Dicke wäre die Ausdehnung eines C-2p Orbitals, etwa 0,13 nm [14]. Das Modell freier Elektronen liefert die bekannten Energieniveaus eines freien Rotors in drei Dimensionen. Das Pauli-Prinzip gibt die Entartungen der Molekülorbitale an.

Um optische Übergänge zuordnen zu können, muß man das Verhalten der Wellenfunktionen unter Raumspiegelung  $\mathbf{r} \rightarrow -\mathbf{r}$  kennen. Offensichtlich wechseln sich gerade und ungerade Molekülorbitale einander ab, je nachdem, ob der Bahndrehimpuls  $\ell$  gerade oder ungerade ist.

Bahndrehimpuls $\ell$	Zahl der freien Plätze $2(2\ell+1)$	Zahl der besetzten Plätze	Name des Orbitals
5	22	10	HOMO
4	18	18	HOMO-1
3	14	14	-
2	10	10	-
1	6	6	-
0	2	2	-
Summe:	$2 (\ell_{\max} + 1)^2 = 72$	60	

Tabelle 1: Das Molekülorbitalschema für C<sub>60</sub>

Die Abkürzung HOMO bedeutet "highest occupied molecular orbital". Entsprechend steht LUMO für "lowest unoccupied molecular orbital".

Mit dem hier vorgestellten Modell der freien Elektronen kann man die Photonenenergie des ersten optischen Übergangs  $\text{HOMO} \rightarrow \text{LUMO}+1$  [20] abschätzen, wenn man die Auswahlregel für Dipolstrahlung  $\Delta\ell=\pm 1$  berücksichtigt. Bei einem Molekylradius von  $R=0,354$  nm beträgt die Photonenenergie des ersten erlaubten Übergangs  $\hbar\omega = 3,7$  eV. Dies entspricht einer Wellenlänge von  $\lambda=340$  nm und liegt bereits im ultravioletten Bereich.

Der experimentelle Wert beträgt  $\lambda=386$  nm [21, 22]. Die Absorption des violetten Anteils läßt C<sub>60</sub>- Filme gelb erscheinen [2]. Die graue Farbe des C<sub>60</sub>-Pulvers läßt sich - wie bei Graphit oder Steinkohle - durch Verunreinigungen erklären [23].

Da die 60 C-2p Elektronen (teilweise) delokalisiert sind, ist es möglich, sie kollektiv anzuregen. Die Absorption eines Photons kann zu einer Plasmaschwingung führen. Deren Frequenz ist proportional zur Quadratwurzel der Dichte der freien Elektronen in der unendlich dünnen Kugelschale und beträgt etwa 10 eV [24]. Der mit Gasphasen-EELS (Electron Energy Loss Spectroscopy) bestimmte Wert liegt bei 6 eV [25, 26]. Die Energie der auftreffenden Elektronen war 1,1 keV bzw. 1,0 keV.

Das Modell kann weiter verbessert werden, wenn man die Potentiale der 60 Atomrümpfe einbezieht [15]. Dies führt zur Aufspaltung von einigen Niveaus, die bei exakt radialsymmetrischem Potential entartet wären, insbesondere spaltet das oberste ( $\ell=5$ ) Niveau auf. Im nunmehr **voll** besetzten HOMO befinden sich 10 Elektronen. Es leuchtet ein, daß sich die Entartung mit abnehmender Symmetrie verringert [27]. Man betrachte einen Würfel und einen Quader mit quadratischer Grundfläche. Im ersten Fall wird der Grundzustand dreifach, im zweiten Fall zweifach entartet sein.

Abschließend sei bemerkt, daß die Wellenfunktionen der C-2p Orbitale auf der Kugelfläche ( $r=R$ ) eine Nullstelle haben und dort ihr Vorzeichen wechseln [14]. Dies ist zu erwarten, da sich auch die Wellenfunktionen der C-2p Elektronen im Benzol-Molekül bezüglich der Molekülebene genauso verhalten [16].

## 3 Der experimentelle Aufbau

### 3.1 Strahlungsquellen

#### 3.1.1 Wiggler/Undulator

Da Photoionisationsexperimente Vakuumultraviolett (VUV)-Strahlung erfordern, wird die Apparatur an Undulator-Strahlrohren der Synchrotronstrahlungseinrichtungen in Berlin (BESSY) [34] und Hamburg (HASYLAB am DESY) [35] betrieben. Flugzeitexperimente sind nur während einer speziellen Betriebsart des Speicherrings möglich, in der sich bloß sehr wenige “Elektronenpakete” im Umlauf befinden. Die Umlaufzeit eines “Elektronenpakets” beträgt 208 ns bzw. 964 ns. Ist ein Elektronenpaket im Speicherring, so müssen jeweils innerhalb dieser Zeit die emittierten Photoelektronen nachgewiesen werden, wenn man Überlappung von zwei Flugzeitspektren vermeiden will. Die Gesamtenergie eines Elektrons im Speicherring beträgt 0,8 GeV bzw. 4,5 GeV.

Um die Elektronen auf eine Kreisbahn zu führen, benötigt man Ablenkmagnete. Passiert ein Elektron einen Ablenkmagneten, so emittiert es “Bremsstrahlung”. Ihre Intensität ist zum Quadrat der Beschleunigung  $a$  proportional. Die abgestrahlte Leistung ist quasi-kontinuierlich auf ein äußerst breites Spektrum vom Infrarot (IR)- bis in den Röntgenbereich (X) verteilt. Das Frequenzspektrum setzt sich aus ganzzahligen Vielfachen (Harmonischen) der Umlauffrequenz des Elektrons zusammen. Der weitaus größte Anteil wird jedoch nicht im IR-Bereich sondern vielmehr im VUV- und im weichen Röntgenbereich abgestrahlt. Dies läßt sich anschaulich erklären, wenn man die Bahnkurve des sich fast mit Lichtgeschwindigkeit ( $v \approx c$ ) bewegenden Elektrons aus der Sicht des Experimentalphysikers, der am Strahlrohrende steht, betrachtet. Stellt man die zur Sichtlinie des am Strahlrohrende stehenden Beobachters senkrechte Komponente der Bahnkurve  $x(t)$  des Elektrons über der Zeit  $t$  im Laborsystem graphisch dar, so erhält man aufgrund der durch die endliche Lichtgeschwindigkeit bedingten Retardierung eine Zykloidenkurve (Radkurve), der man die vielen hohen Harmonischen auf den ersten Blick ansieht. Offensichtlich hat die Beschleunigung an den Peaks der Zykloidenkurve extrem ausgeprägte Maxima, deren zeitlicher Abstand die Umlaufzeit des Elektrons ist. Dieser Effekt hat nichts mit der Lorentz-Kontraktion oder der Zeitdilatation zu tun [36]. Erstere müßte man nur dann heranziehen, wenn man die räumliche Abstrahlungsscharakteristik des beschleunigten Elektrons berechnen wollte. Integriert man diese über den vollen Raumwinkel, so erhält man die gesamte Abstrahlungsleistung pro Elektron [37]:

$$P = \frac{2}{3} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 c^3} a^2 \gamma^4 \text{ mit } \gamma = \frac{1}{\sqrt{1 - \left(\frac{v}{c}\right)^2}} \quad (1)$$



Das in der Bahnebene abgestrahlte Licht ist linear polarisiert, d.h. der elektrische Feldvektor liegt in der Bahnebene.

Während man vor zwanzig Jahren nur diese “Bremsstrahlung“ nutzen konnte, stehen seit etwa zehn Jahren Undulatoren zur Verfügung. Undulatoren bestehen aus zwei periodischen Magnetstrukturen, die die Elektronen im Speicherring auf eine Schlangenlinie mit der Periodenlänge  $\ell_0$  führen. Der Undulator U1 am Speicherring BESSY I besteht aus Permanentmagneten, die aus einer Kobaltlegierung gefertigt wurden. Die Abstrahlungsleistung der Elektronen ist nicht mehr über ein breites Spektrum verteilt, sondern überwiegend auf einen vom Experimentator frei wählbaren Bereich konzentriert. Die Photonenenergie der ersten Harmonischen beträgt [38]:

$$\hbar\omega = \frac{4\pi \hbar c \gamma^2}{\ell_0} \quad (2)$$

Aufgrund der Lorentz-Kontraktion und des relativistischen Dopplereffekts strahlen die sich auf einer Schlangenlinie bewegenden Elektronen Licht im VUV-Bereich ab. Da sich die Elektronen nicht exakt auf einer Sinuskurve bewegen, besteht das Undulatorspektrum aus ungeraden Harmonischen der Grundfrequenz. Theoretisch sollten sich die geraden Harmonischen durch Interferenz auslöschen. Die Periodenlänge  $\ell_0$  nimmt mit ansteigender magnetischer Feldstärke ab. Die Magnetfeldstärke läßt sich durch Verstellen des (horizontalen) Abstandes der beiden Magnetstrukturen variieren.

### 3.1.2 Monochromatoren

Wie bereits erwähnt, zeichnen sich Undulator-Stahlrohre durch eine große Lichtintensität im nutzbaren Energieintervall aus. Bei einer Energieauflösung von  $d(\hbar\omega)/\hbar\omega \approx 0,1\%$  beträgt der Photonenfluß größenordnungsmäßig  $10^{12} \text{ s}^{-1}$ . Die Strahlrohre U1 [34] und BW3 [35] bei BESSY I und HASYLAB sind mit einem Toroidgitter- bzw. einem Planargittermonochromator ausgerüstet, um die gewünschte Photonenenergie mit hoher Auflösung herauszufiltern.

Die Strahlrohre decken einen Photonenenergiebereich von

$$20 \text{ eV} \leq \hbar\omega \leq 300 \text{ eV} \text{ bzw. } 15 \text{ eV} \leq \hbar\omega \leq 2000 \text{ eV ab.}$$

Die monochromatisierte Synchrotronstrahlung trifft im Wechselwirkungsvolumen auf die Probe. Die Strahlung ist in hohem Maße kollimiert. Die Größe des Fokus beträgt 1 mm.

## 3.2 Rezipient

### 3.2.1 Elektronenspektrometer

Die Flugzeitspektrometer sind in einer drehbaren Ultrahochvakuum-Kammer [39-44] montiert (Bild 1), die über eine differentiellen Pumpstrecke an das Strahlrohr angeflanscht wird. Das monochromatisierte Synchrotronlicht trifft im Wechselwirkungsvolumen auf die Probe. Die Fullerenmoleküle werden mit dem im nächsten Abschnitt näher beschriebenen Ofen verdampft. Die freigesetzten Photoelektronen werden mit zwei Flugzeitspektrometern nachgewiesen. Diese selektieren die Elektronen nach der Zeit (time of flight: TOF), die sie benötigen, um vom Wechselwirkungsvolumen (Fokus des Synchrotronlichts) zu den Mikrokanalplatten zu gelangen. Die als Elektronendetektoren eingesetzten Mikrokanalplatten (micro channel plates: MCP) arbeiten nach dem Prinzip des Sekundärelektronenvervielfachers. Die Energieauflösung der Spektrometer ist bis auf einen Faktor 2 durch das Verhältnis

der Ausdehnung des Wechselwirkungsvolumens (ca. 0,2 cm) zur Flugstrecke (0,468 m) gegeben [45] und beiträgt somit rund 1%. Falls das durch den Fokus eingegrenzte Wechselwirkungsvolumen nicht rotationssymmetrisch ist, so hat dies eine unterschiedliche Energieauflösung der beiden Spektrometer zur Folge. Flugzeitspektrometer ermöglichen einerseits den Nachweis von Elektronen sehr geringer kinetischer Energie (0,1 eV) indem man sie nachbeschleunigt, andererseits kann man hochaufgelöste Spektren aufnehmen, sofern man die Elektronen retardiert. Im Gegensatz zu elektrostatischen Spektrometern muß während der Meßzeit kein “Energiefenster“ über den zu untersuchenden Bereich der kinetischen Energie gefahren werden. Dies ist bei sehr geringer Probindichte von Vorteil, da die Intensität des Synchrotronlichts während der Messung kontinuierlich abnimmt. Schwankungen der Teilchendichte beeinträchtigen die Messungen ebenso wenig [45].

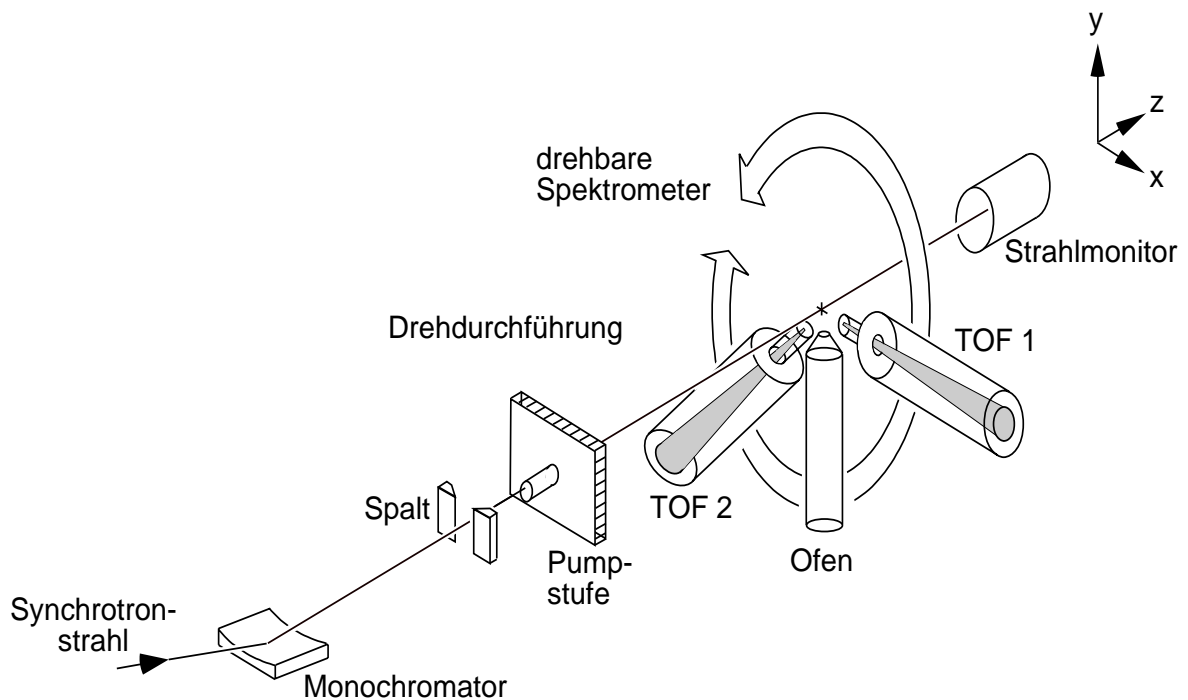


Bild 1: Schematischer Aufbau des Experiments: Die Vakuumkammer, in der die beiden Flugzeitspektrometer montiert sind, ist um die Lichtachse drehbar

### 3.2.2 Ofen

Da das zu untersuchende Material bei Raumtemperatur einen vernachlässigbaren Dampfdruck aufweist, werden die Fulleren-Proben in einem Ofen [40, 46-48] mit Ohm'scher Heizung bei einer Temperatur von etwa 600°C verdampft (Bild 2). Der Ofen ist aus Molybdän gefertigt. Er wird mit bifilaren Mantelheizleitern erwärmt. Im zweiadrigen Mantelheizleiter kompensieren sich die Magnetfelder, was für die Elektronenspektroskopie unabdingbar ist. Da die Heizdrähte in Magnesiumoxid eingebettet sind, kann sich ihr Widerstand im Laufe der Zeit nicht durch Abdampfung vergrößern. Um zu verhindern, daß das Probenmaterial bereits in der Ofendüse kondensiert, wird diese separat geheizt. Die maximale Betriebstemperatur des Ofens liegt nach Angaben des Herstellers der Mantelheizleiter (Philips GmbH) bei 1000°C. Bei deutlicher Überschreitung dieser Temperatur wird die aus einer Chromnickellegerung bestehende Ummantelung zerstört. Der Ofen ist auf einem xyz-Manipulator montiert und kann so justiert werden, daß die beiden Spektrometer maximales Signal registrieren. Vor Beginn der Messungen mußten die Proben einige Stunden bei einer Temperatur von etwa 300°C im Vakuum ausgeheizt werden, da andernfalls Reste organischer Lösungsmittel, z.B. Toluol (Methylbenzol), die Spektren stark verfälscht hätten. Die Proben wurden nicht unter einer Stickstoffatmosphäre in den Ofentiegel eingefüllt, daher konnte während dieser kurzen Zeit Luftsauerstoff in das Pulver eindringen. Bei einer Temperatur von 300°C reagiert der Luftsauerstoff mit der Probe zu CO und CO<sub>2</sub> und wird ebenso abgepumpt.

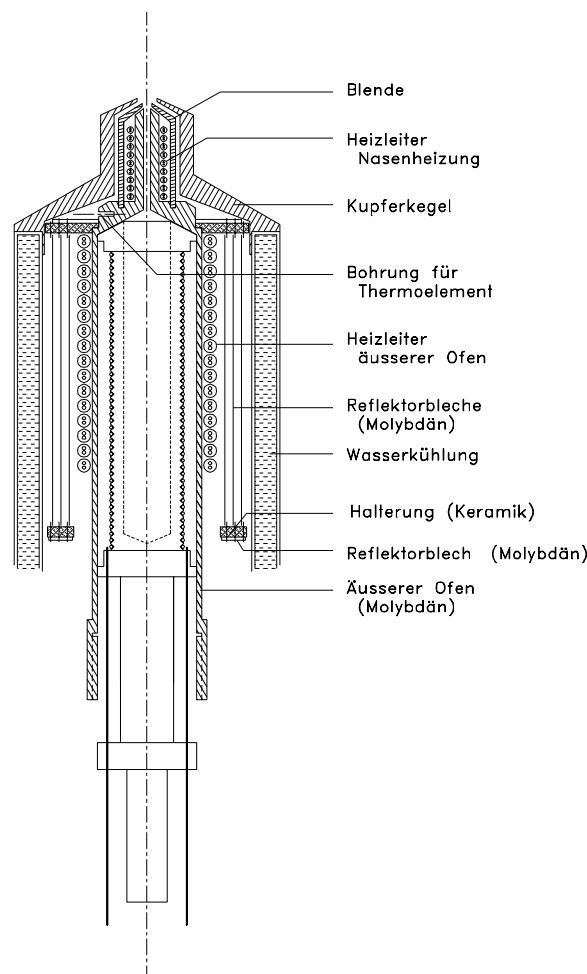


Bild 2: Querschnittszeichnung des Ofens [40]

### 3.3 Meßdatenerfassung und Auswertung

#### 3.3.1 Rohspektrenaufnahme

Um die Flugzeit der Photoelektronen relativ zu den auf die Probe treffenden Lichtblitzen zu messen, ist ein Referenzsignal nötig. Dieses wird vom Speicherringbetreiber zur Verfügung gestellt und wird "single bunch marker" genannt. Dieses Signal hat exakt die gleiche Wiederholungsfrequenz wie die Lichtblitze und stammt vom HF-Resonator des Speicherrings. Die Pulse von den Mikroanalplatten liefern das Start- und der "single bunch marker" das Stoppsignal für den Zeit-zu-Amplituden-Wandler (time to amplitude converter: TAC) [45].

Auf diese Weise beginnt die Stoppuhr erst dann zu laufen, wenn überhaupt ein Photoelektron registriert wurde, was in den meisten Zyklen nicht der Fall ist. Dies hat gewissermaßen eine Spiegelung des Zeitspektrums zur Folge, wird aber bei der Zeit-zu-Energie-Konversion berücksichtigt, da die dafür nötigen Xe NOO Auger-Kalibrationsspektren unter den gleichen Bedingungen aufgenommen werden. Um eine korrekte Zeitmessung zu gewährleisten, müssen die Pulse, deren Höhe variieren kann, in genormte Signale verwandelt werden. Anderenfalls würde der Zeit-zu-Amplituden-Wandler, der eine gewisse Schwellenwert hat, bei einem schwachen Puls zu spät und bei einem starken Puls zu früh starten [42]. Die Zeitspektren kann man sich auf dem Bildschirm eines Vielkanalanalysators ansehen.

#### 3.3.2 Kalibrationsmessungen

Zunächst bestimmt man den linearen Polarisationsgrad  $P_l$ . Das im Undulator abgestrahlte Licht weist typische Polarisationsgrade deutlich über 90% auf, vorausgesetzt, man stellt die Monochromatorenenergie auf eine ungerade Harmonische der Grundfrequenz des Undulators ein. Die Linearpolarisation  $P_l$  wird gemessen, indem man He - Ne Mischgas in die Kammer einläßt und das Intensitätsverhältnis der He 1s zu den Ne 2p Photoelektronen unter mindestens zehn verschiedenen Winkeln relativ zum Polarisationsvektor mißt. Man kann im Photonenenergiebereich  $\hbar\omega > 50$  eV auch das Ne 2s/Ne 2p Verhältnis verwenden, sofern man die Elektronen mit etwa 20 Volt nachbeschleunigt. Auf diese Weise erreicht man eine nahezu konstante Spektrometertransmission. Der Winkelverteilungs-Anisotropieparameter der He 1s und der Ne 2s Photoelektronen ergibt sich aus der im vorherigen Kapitel erwähnten Cooper-Zare Formel zu  $\beta=2$ . Je größer die Polarisation, desto ausgeprägter ist die Anisotropie der He 1s Photoelektronen und um so größer ist das maximale Intensitätsverhältnis der beiden genannten Photolinien. Die Polarisation und der Winkelverteilungs-Anisotropieparameter der Ne 2p Photoelektronen lassen sich mittels eines Kurvenanpassungsprogramms bestimmen [41-43].

Noch wichtiger ist die Messung der Spektrometertransmission als Funktion der kinetischen Energie der Photoelektronen. Unterhalb einer Energie von 20 eV variiert die Transmission erheblich [41]. Daher muß man Neon-Kalibrationsspektren aufnehmen. Aus dem Intensitätsverhältnis der (langsamen) Ne-2s Photoelektronen zu den (schnellen) 2p Elektronen läßt sich durch einen Vergleich mit Literaturwerten [49] die Transmission als Funktion der kinetischen Energie bestimmen. Die Ne-2p-Linie dient gewissermaßen als Lichtintensitätsmonitor, während Zählrate der 2s-Linie ein Maß für die Transmission ist. Transmissionskorrigierte

Spektren erhält man, indem man die über der kinetischen Energie aufgetragene Intensität durch die Transmission teilt.

Für winkelaufgelöste Messungen ist es weiterhin nötig, im interessierenden Energiebereich das Verhältnis der absoluten Transmission der beiden Spektrometer zu kennen. Dieses ist einfach zu bestimmen, indem man Neon-Spektren aufnimmt und die gemessene Intensität mit den aus der Literatur [49] bekannten Anisotropieparametern der Ne 2s- und der Ne 2p-Linie vergleicht.

Im Gegensatz zu Gasentladungslampen und Röntgenröhren ist die Photonenenergie der an den Undulatorstrahlrohren eingesetzten Monochromatoren nicht exakt kalibriert. Die Photonenenergie kann kalibriert werden, indem man die kinetische Energie einer Photolinie bekannter Bindungsenergie bestimmt, nachdem man vorher ein Xe-NOO Augerspektrum mit Satellitenlinien aufgenommen hat. Letzteres ermöglicht die Zeit-zu-Energie-Konversion der Flugzeitspektren.

### 3.3.3 Auswertung der Spektren

Aus den Photoelektronenspektren lassen sich Verzweigungsverhältnisse (branching ratios) und Winkelverteilungen bestimmen. Das Verzweigungsverhältnis ist der Quotient aus dem partiellen und dem totalen Wirkungsquerschnitt. Es läßt sich bestimmen, indem man die Fläche des interessierenden Peaks durch die Fläche aller Linien teilt. Im Vergleich zu elektrostatischen Spektrometern ist die Untergrundkorrektur sehr einfach, da der Untergrund im Flugzeit-spektrum exakt konstant ist [45]. Dieser für alle Kanäle des Flugzeitspektrums konstante Untergrund wird vor der Zeit-zu-Energie-Konversion [41-44] subtrahiert. Aus dem somit erhaltenen kinetischen Energiespektrum, das von 0 eV bis zur Photonenenergie reichen kann, erhält man ein Bindungsenergiespektrum, indem man es in der Mitte, d.h. bei der halben Photonenenergie, spiegelt, nachdem man es vorher durch die Spektrometertransmission, die eine Funktion der kinetischen Energie ist, geteilt hat. Von Verunreinigungen der Probe abgesehen, führen nur Störsignale, deren Wiederholungsfrequenz exakt ein ganzzahliges Vielfaches der Umlauffrequenz der Elektronen im Speicherring ist, zu einem nicht konstanten Untergrund. Während das Rauschsignal (noise) der Mikrokanalplatten und die thermischen Elektronen vom Ofen somit keine Probleme aufwerfen, können bei hohem Probedruck Streuelekttronen, die einen Teil ihrer kinetischen Energie verloren haben, die Auswertung erschweren. Die Flächen werden nicht mittels eines Kurvenanpassungsprogramms (fit), sondern einfach durch Integration der Peakflächen (regions of interest: ROI) im Bindungsenergiespektrum bestimmt. Ein Kurvenanpassungsprogramm bietet nur dann Vorteile, wenn die Zahl der Linien entweder bereits bekannt ist oder sich eindeutig aus den Bindungsenergiespektren ermitteln läßt. Dies ist für Fullerene grundsätzlich nicht der Fall. Bei der Bestimmung der Intensitäten der obersten beiden Molekülorbitalen des C<sub>60</sub> bietet ein Kurvenanpassungsprogramm keinerlei Vorteile. Die Bestimmung der Gesamtfläche aller Photolinien ist bei Fulleren-Spektren jedoch nicht trivial. Oberhalb der niedrigsten Doppelionisationsschwelle des C<sub>60</sub> (19,0 eV ... 19,5 eV) [50, 51] können zwei Prozesse zu doppelt positiv geladenen Ionen führen: simultane Doppelionisation (shake-off) [52] und Valenz-Auger-Übergänge [53]. Ersterer führt zu einer kontinuierlichen Energieverteilung, die sich im Bindungsenergiespektrum von der Doppel-ionisationsschwelle bis zur Photonenenergie erstreckt, da die Überschußenergie (Differenz aus Photonenenergie und Doppelionisationsschwelle) auf zwei Elektronen verteilt wird. Diese beiden Beiträge lassen sich mit den vorliegenden Daten nicht trennen.

Wäre der Photonenfluß um einige Größenordnungen höher, so könnte man versuchen, diese beiden Beiträge mit zwei-dimensionaler Elektron-Elektron-Koinzidenzspektrometrie trennen [44, 54]. Die simultan emittierten Elektronen sind aufgrund ihres durch die kontinuierliche Energieverteilung bedingten Streifenmusters im Koinzidenzspektrum zu erkennen. Dagegen bilden die Photoelektron-Auger Paare ein "Flecken-Muster". Aufgrund der hohen Zahl der Photolinien erscheint es zweifelhaft, ob eine solch aufwendige Messung gelingen würde. Aus diesen Gründen wurde die Gesamt-fläche auf eine einfache Weise abgeschätzt. Bei der simultanen Doppelionisation verteilt sich die Energie des Photons auf zwei Photoelektronen. Daher darf nur deren halbe Intensität bei der Ermittlung der Gesamtfläche mitgezählt werden: die Fläche wird nur vom Ursprung (0 eV) bis zu einer sog. "Abschneide-Energie", die der arithmetische Mittelwert aus der Photonenenergie und der Doppelionisationsenergie ist, integriert. Beim Helium-Atom, das nur eine Doppelionisationsschwelle hat, ist die Energieaufteilung aufgrund des Energiesatzes exakt symmetrisch in Bezug auf gleiche Energieaufteilung, da jedes Elektron ein "Partner-Elektron" hat. Im Fall des C<sub>60</sub> oder gar des C<sub>70</sub> ist dieses Verfahren nur eine grobe Näherung, da nicht einmal die Zahl der Doppelionisations-schwellen bekannt ist. Da diese Auswertemethode erst in der Schlußphase der Arbeit erkannt wurde, mußten ältere Daten [55] neu ausgewertet werden. Dies wirkt sich insbesondere bei kleinen Photonenenergien  $\hbar\omega < 30$  eV aus.

Zur Bestimmung der Winkelverteilung wird das Intensitätsverhältnis der Photoelektronen aus demselben Orbital unter zwei Winkeln relativ zur Polarisationssebene (meist 0° und der quasi-magische Winkel) bestimmt. Unter Berücksichtigung des Verhältnisses der absoluten Transmissionen der beiden Spektrometer, die von der kinetischen Energie der Photoelektronen abhängt, erhält man den Winkelverteilungs-Anisotropieparameter  $\beta$  [40-43].

## 4 Ergebnisse und Diskussion

### 4.1 $C_{60}$ : Valenzschalenionisation

Während der totale Wirkungsquerschnitt  $\sigma_{\text{total}}(\hbar\omega)$  sowohl theoretisch [24, 56-58] wie experimentell [25, 26, 51, 59, 60] hinreichend untersucht worden ist, weckte das Verhalten der partiellen Wirkungsquerschnitte  $\sigma_{\text{part}}(\hbar\omega)$  bislang wenig Interesse. Kurze Zeit nach der Entdeckung der Fulleren-Synthese wurde durch einen in situ Vergleich von gasförmiger und kondensierter Phase mittels Photoelektronenspektroskopie die weitgehende Übereinstimmung der Lage der elektronischen Energieniveaus festgestellt [8, 11]. Dies ist verständlich, da die Moleküle im Kristall (überwiegend) durch van-der-Waals-Kräfte gebunden sind. Da die Verdampfungswärme pro Molekül 1,7 eV beträgt [61], könnte auch der Überlapp der p-Elektronen zu den Bindungen im Kristall beitragen [62]. Die in Bild 3 erkennbaren geringfügigen Unterschiede zwischen dem Festkörperspektrum [63] und dem Gasphasenspektrum lassen sich mit inelastischer Streuung der auslaufenden Photoelektronen im 10 nm dicken Film erklären. Die mittlere freie Weglänge eines Photoelektrons dürfte in diesem Energiebereich größenordnungsmäßig bei etwa 1 nm liegen [64]. Dies sagt jedoch nichts über die mittlere Austrittstiefe aus.

Die verblüffende Übereinstimmung der Spektren legt es nahe, die partiellen Wirkungsquerschnitte der aufgelösten Molekülorbitale für beide Phasen in Abhängigkeit von der Photonenenergie zu vergleichen. Eine Serie von Gasphasen-Photoelektronenspektren ist in Bild 4 gezeigt. Die aus diesen Spektren ermittelten Verzweungsverhältnisse der obersten beiden Molekülorbitale HOMO und HOMO-1 sind in Bild 5 dargestellt. Das Verzweungsverhältnis ist der Quotient aus dem partiellen und dem totalen Wirkungsquerschnitt.

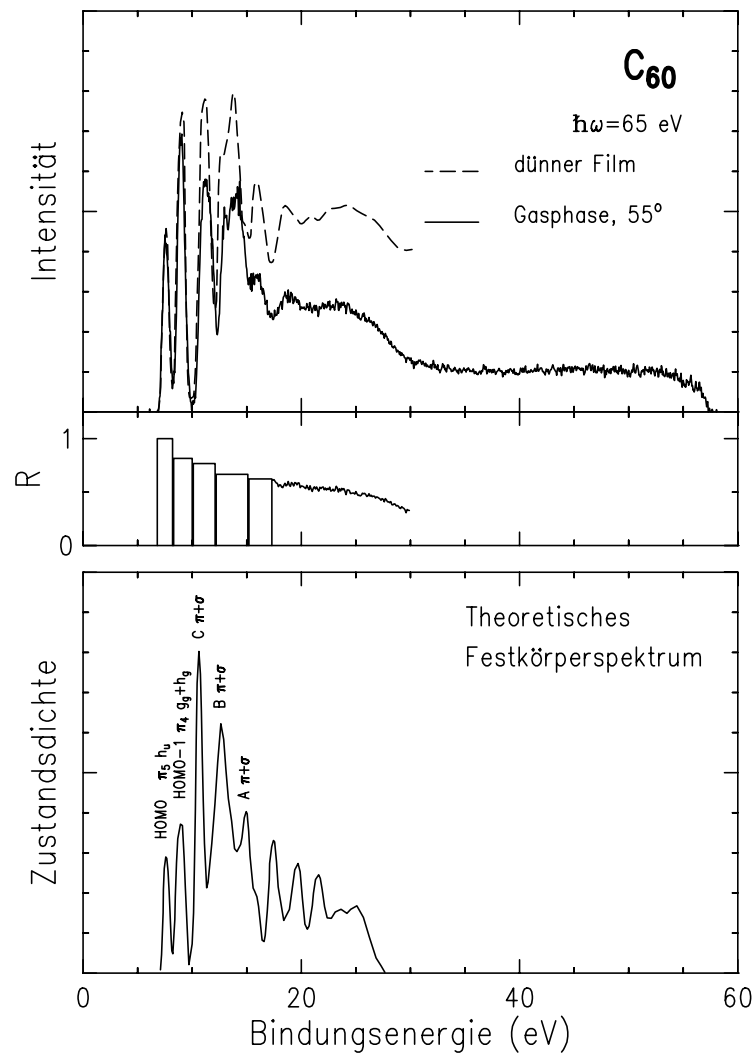


Bild 3 oben: Vergleich zwischen einem Gasphasen- und einem Festkörperspektrum [63] des  $C_{60}$  zusammen mit dem Verhältnis R der beiden Kurven.  
 unten: Theoretisches Festkörperspektrum [63]



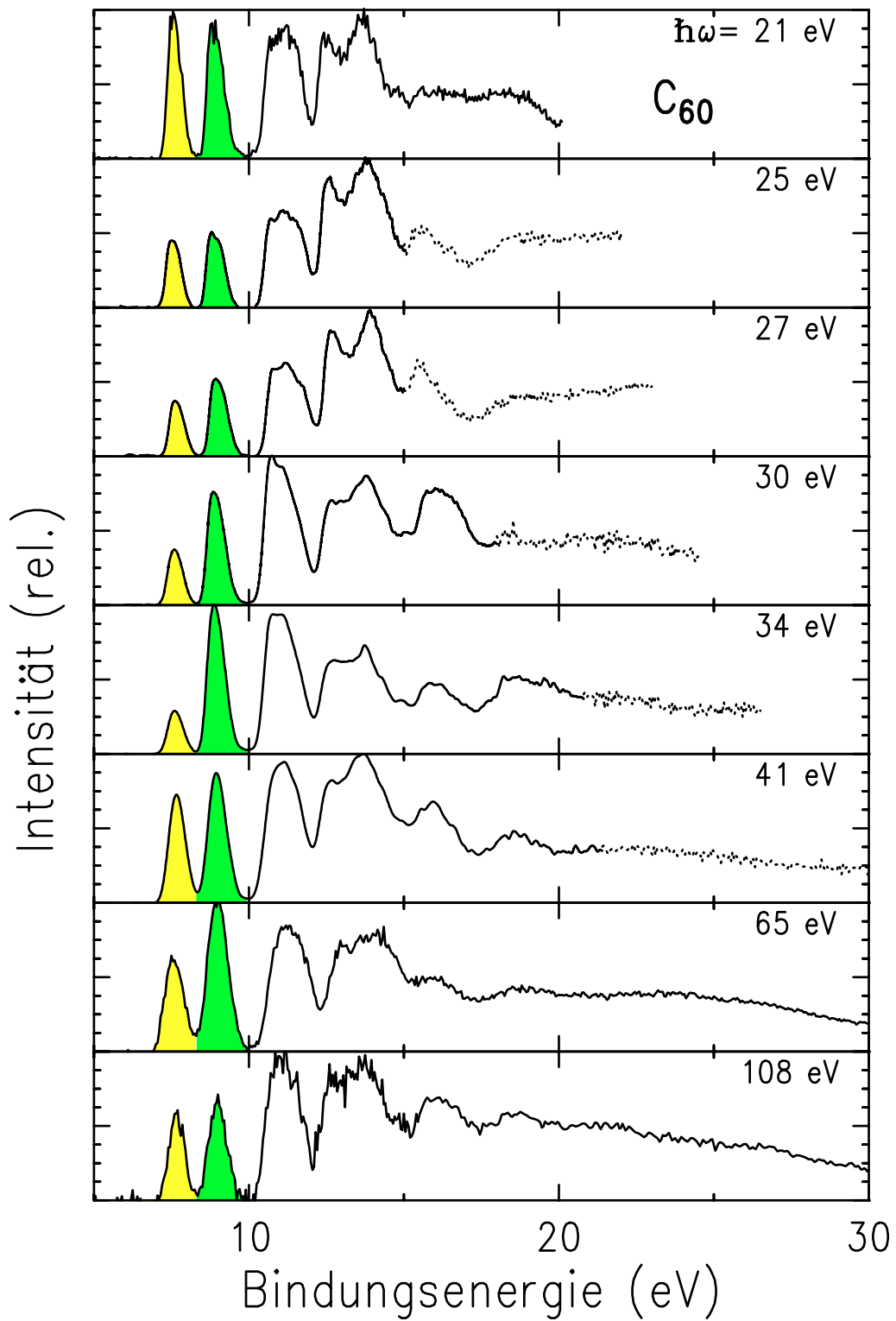


Bild 4: Gasphasen-Photoelektronenspektren von  $C_{60}$ . Die den Intensitäten des HOMO und des HOMO-1 entsprechenden Flächen sind hellgrau bzw. dunkelgrau hervorgehoben. Das Verzweungsverhältnis ist der Quotient aus der Fläche der interessierenden Linie und der Fläche aller Linien.

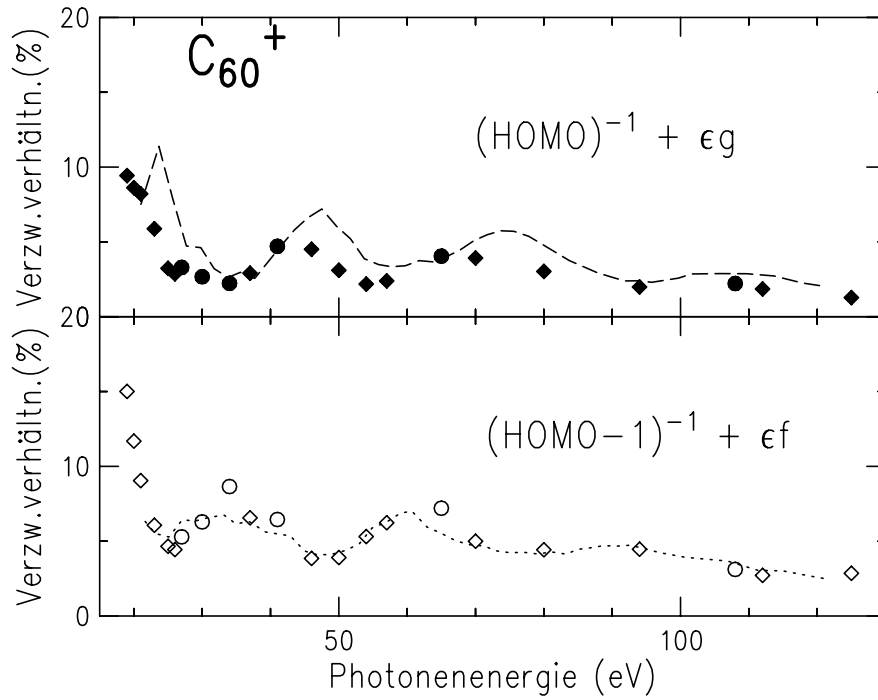


Bild 5 : Gemessene (Kreise [55, 65] , Rauten [66] ) Verzweigungsverhältnisse der obersten beiden Molekülorbitale des  $C_{60}$ . Die von Benning et al. [12] gemessenen Intensitäten werden hier als gestrichelte und gepunktete Linie wiedergegeben. Die Intensität ihres Normierungspeaks ("B" in Bild 3) wird hier mit Gasphasen-Daten eliminiert.

#### 4.1.1 Partielle Wirkungsquerschnitte

Um einen Vergleich mit theoretischen Resultaten zu vereinfachen, wurden die gemessenen Verzweigungsverhältnisse mit einer Absorptionskurve (Bild 6) multipliziert. Offenbar ist es aufgrund der großen Zahl der Molekülorbitale zweckmäßiger, statt des Verzweigungsverhältnisses den partiellen Wirkungsquerschnitt direkt zu berechnen. Da oberhalb einer Photonenenergie von 41 eV der Valenzionisationswirkungsquerschnitt nicht bekannt ist, wurde die Absorptionskurve von atomarem Kohlenstoff [32] zur Extrapolation verwendet. Der Verlauf der partiellen Wirkungsquerschnitte von HOMO und HOMO-1 wird in Bild 7 und in Tabelle 2 angegeben. Während die (vor allem durch Augerelektronen und shake-off bedingte) Unsicherheit der gemessenen Verzweigungsverhältnisse ungefähr 10 % betragen dürfte, lassen sich die Fehlergrenzen der partiellen Wirkungsquerschnitte nur schwer abschätzen, da der totale Wirkungsquerschnitt nur im Bereich relativ niedriger Photonenenergien gemessen wurde (Bild 6). Vermutlich liegt der Fehler der partiellen Wirkungsquerschnitte bei etwa 30 %.

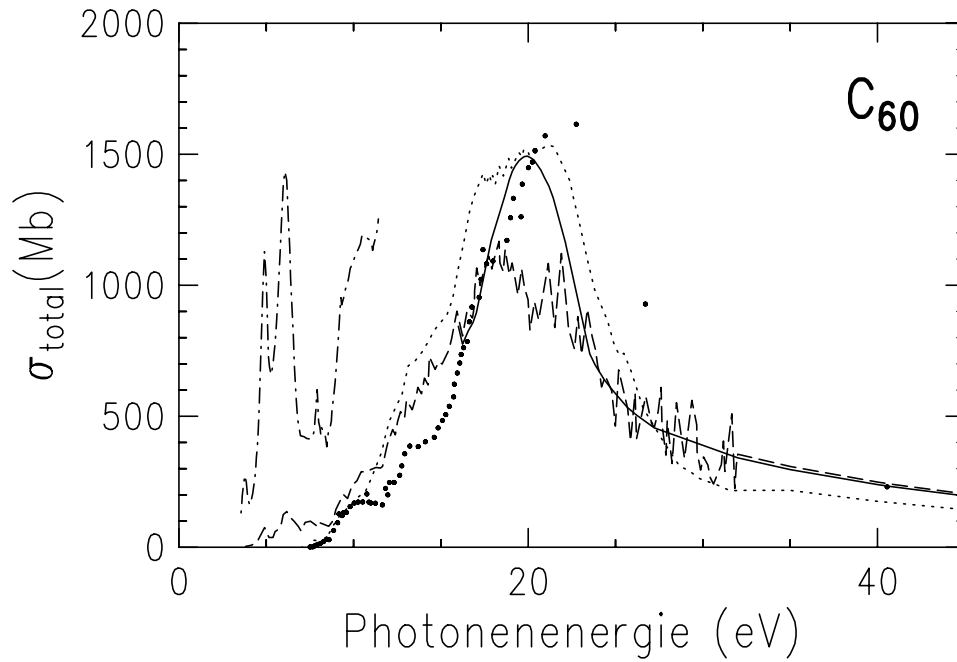


Bild 6: Der totale Wirkungsquerschnitt des gasförmigen  $C_{60}$  wurde mittels einer Absorptionszelle (strichpunktierte Kurve) [60], VUV-Massenspektrometrie (volle Kreise [51], gepunktete Linie [59]) und Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS: electron energy loss spectroscopy) (gestrichelte Linie) [25] gemessen. Die gemessenen Verzweungsverhältnisse können mit der durchgezogenen Linie [66] multipliziert werden, um die Wirkungsquerschnitte zu ermitteln.

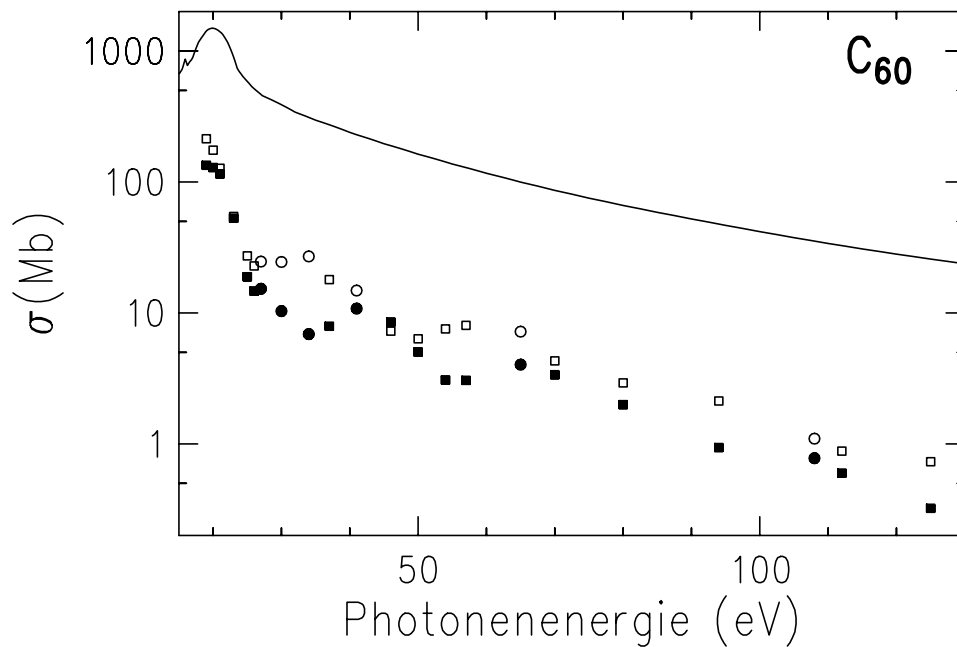


Bild 7: Wirkungsquerschnitte des HOMO (volle Kreise und Quadrate [66]) und des HOMO-1 (offene Kreise und Quadrate [66]): Die Verzweungsverhältnisse wurden an die Absorptionskurve aus Bild 6 (durchgezogene Linie [66]) angebunden. Zur Extrapolation in den Bereich höherer Photonenenergie wird die Absorptionskurve von atomarem Kohlenstoff [32] herangezogen.

$\hbar\omega$ (eV)	$\sigma_{\text{HOMO}}$ (Mb)	$\sigma_{\text{HOMO-1}}$ (Mb)
19	133,2	212,3
20	128,0	173,7
21	114,6	126,3
23	52,52	54,16
25	18,75	27,08
26	14,59	22,69
27	15,18	24,49
30	10,25	24,33
34	6,841	26,82
37	7,861	17,84
41	10,72	14,72
46	8,460	7,212
50	4,998	6,301
54	3,053	7,499
57	3,036	7,983
65	4,003	7,147
70	3,351	4,276
80	1,980	2,904
94	0,9316	2,112
108	0,7718	1,089
112	0,5940	0,8750
125	0,3202	0,7262

Tabelle 2: Wirkungsquerschnitte der beiden obersten M.O. des C<sub>60</sub>

#### 4.1.2 Winkelverteilung

Weiterhin wurde die Winkelverteilung der Photoelektronen aus den untersuchten Molekülorbitalen gemessen. Unter Berücksichtigung des experimentellen Fehlers (etwa 0,2  $\beta$ -Einheiten) sowie der Streuung der Meßdaten gibt es keine Indizien für eine Variation oder gar Oszillation im Winkelverteilungs-Anisotropieparameter  $\beta$  (Bild 8). Theoretische Berechnungen sind bislang nicht bekannt. Das Modell der stehenden Wellen liefert keine explizite Information über die Energieabhängigkeit des Phasenunterschieds der beiden nach der Auswahlregel für Dipolstrahlung auslaufenden Elektronenwellen. Ein fullerenspezifisches Verhalten der Winkelverteilung ist somit nicht erkennbar, vielmehr entspricht sie dem Trend anderer Kohlenstoffverbindungen.

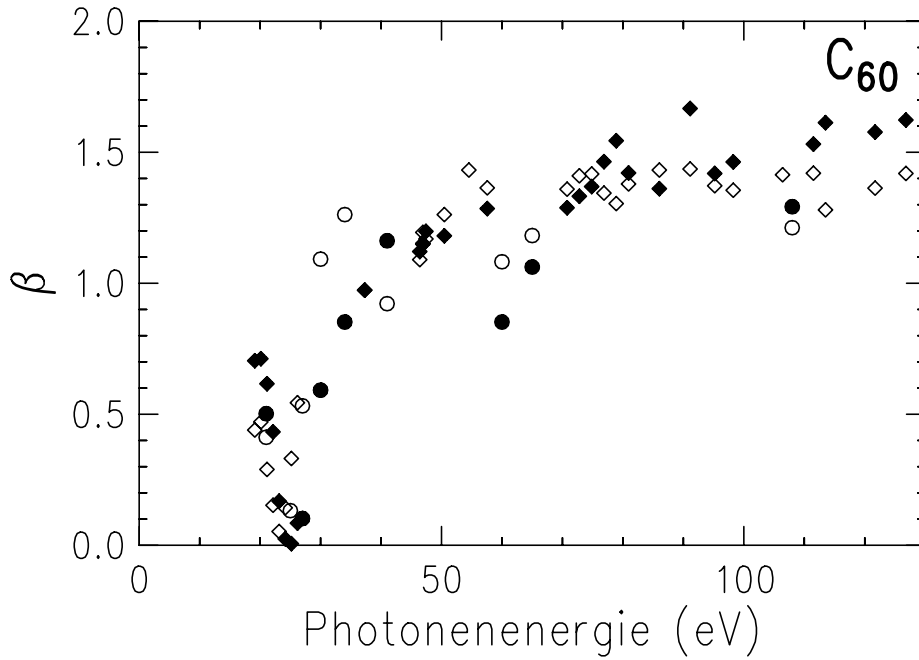


Bild 8: Winkelverteilungs-Anisotropieparameter von HOMO (volle Kreise [55] und Rauten [66]) und HOMO-1 (offene Kreise [55] und Rauten [66])

#### 4.1.3 Wirkungsquerschnittsoszillationen

Benning et al. [12] haben im Photonenenergiebereich von  $\hbar\omega=10$  eV bis  $\hbar\omega=120$  eV Oszillationen im partiellen Wirkungsquerschnitt der beiden obersten Molekülorbitale HOMO und HOMO-1 nachgewiesen, welche von Wu et al. [13] bestätigt werden konnten. Diese Autoren haben darüber hinaus die Intensitäten der drei Linien gemessen, welche in Bild 3 als A, B und C bezeichnet werden und mit zunehmender Bindungsenergie immer schwächere Oszillationen im Wirkungsquerschnitt gefunden.

In Bild 9 wird die Periodizität der Oszillationen im Festkörper und in der Gasphase verglichen.

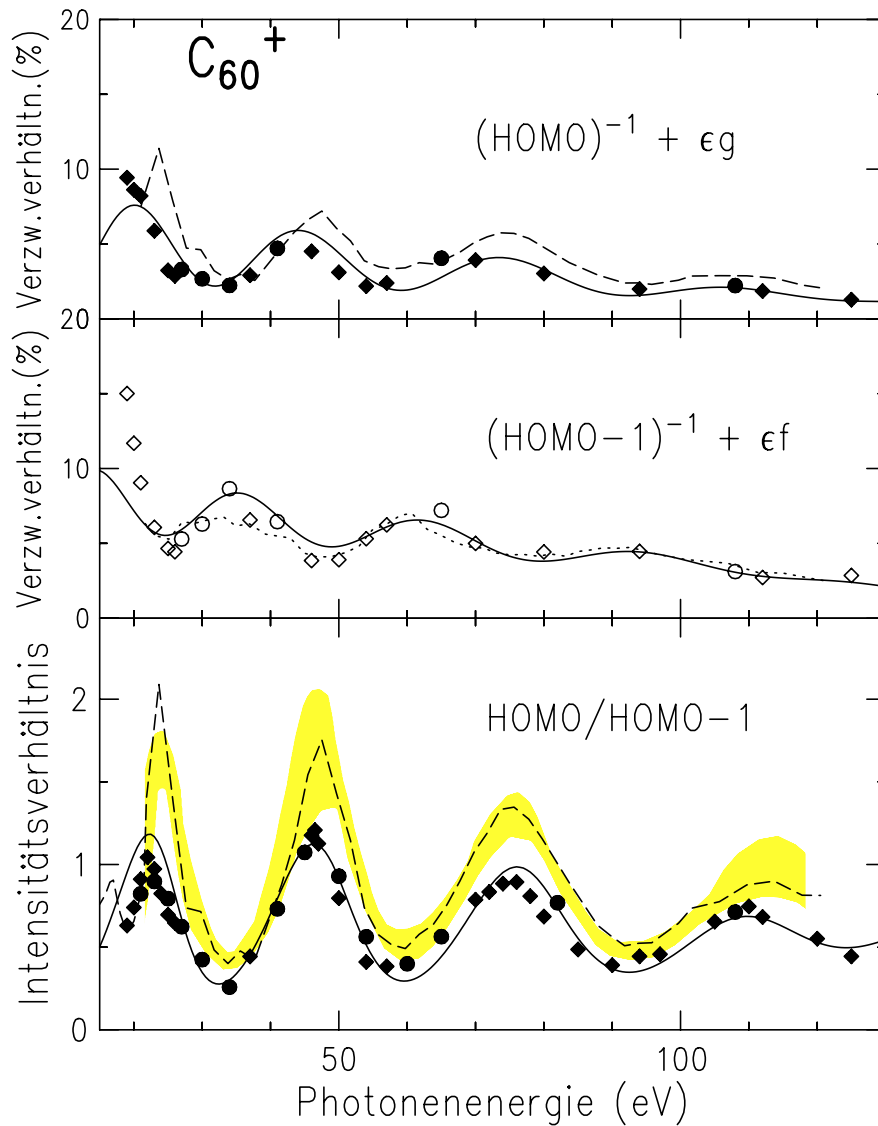


Bild 9: oben, mitte: Vergleich der gemessenen (Kreise [55] , Rauten [66]) und der semi-empirischen Verzweungsverhältnisse der obersten beiden Molekülorbitale des  $C_{60}$ . Die von Benning et al. [12] gemessenen Intensitäten (gestrichelte und gepunktete Linie) werden hier auch gezeigt.  
 unten: Verhältnis der Intensitäten der ersten beiden Linien (HOMO und HOMO-1) für die Gasphase (Kreise [55] , Rauten [66]) und den Festkörper (grau schattierte Fläche [7, 12, 13, 67])

#### 4.1.4 Deutungsversuche

Als Erklärung für die beobachteten Oszillationen (Bild 10) bot sich die entgegengesetzte Spiegelungssymmetrie der beiden obersten Molekülorbitale unmittelbar an. Daher interpretierten Benning et al. [12] diesen Effekt als einen Hinweis auf Zustände im Ionisationskontinuum des Festkörpers mit alternierender Symmetrie. Falls bei einer gewissen kinetischen Energie der Photoelektronen ein Übergang vom HOMO zum Endzustand F möglich ist, verschwindet die Übergangswahrscheinlichkeit vom HOMO-1 nach F aus Symmetriegründen und vice versa.

Da die entsprechenden Oszillationen auch in der Gasphase auftreten, sollte es möglich sein, diese Argumentation auch auf die Verhältnisse in freien Molekülen zu übertragen. Obwohl Formresonanzen etwa 10 eV oberhalb der Ionisationsschwelle schon vor langer Zeit

nachgewiesen wurden, ist kein Beispiel für eine solche Resonanz 120 eV oberhalb des Vakuumniveaus bekannt. Das angeregte Elektron kann sich etwa  $10^{-17}$  Sekunden in einem solchen Niveau oberhalb der Ionisationsschwelle eingefangen werden. Außerdem ist eine Modulation des Wirkungsquerschnitts durch die aus der Atomphysik bekannten Cooper-Minima denkbar. Diese können auftreten, sofern die Wellenfunktion des Ausgangszustands radiale Knotenflächen aufweist. Die Zahl  $N$  der Knoten hängt von der Hauptquantenzahl  $n$  und dem Bahndrehimpuls  $\ell$  ab:  $N=n-\ell-1$ . Ein keulenförmiges C-2p Atomorbital hat also außerhalb des Kerns keine radiale Knotenfläche. Aufgrund dieser Keulenform haben HOMO und HOMO-1 eine Knotenfläche auf der Kugelschale ( $r=R$ ).

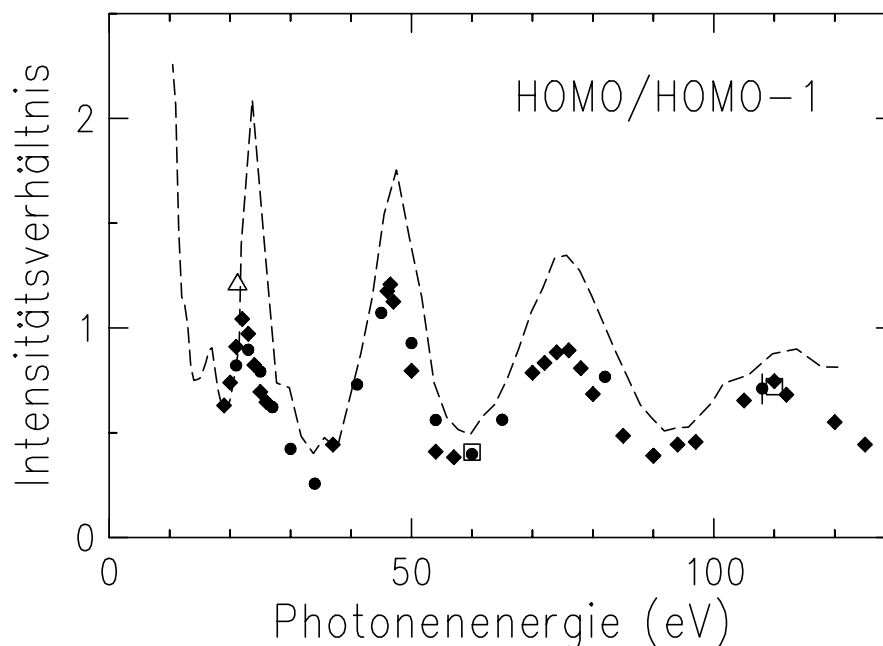


Bild 10: Verhältnis der Intensitäten der beiden ersten Photolinien des  $C_{60}$  (HOMO und HOMO-1) für die Gasphase (Kreise [55], Rauten [66], Dreiecke [8], Quadrate [11]) und den Festkörper (gestrichelte Linie [12])

#### 4.1.5 Quantenoszillationen: Das Modell der "stehenden Wellen"

Fünf Jahre nach der Entdeckung der Oszillationen im Festkörper wurde von Xu, Tan und Becker ein neues Modell [68] vorgeschlagen, welches die Oszillationen unabhängig vom Aggregatzustand durch die Ausbildung einer "stehenden Welle" des Photoelektrons im Inneren des Moleküls erklärt. Da der partielle Wirkungsquerschnitt vom Überlapp der Wellenfunktion des Photoelektrons mit der Wellenfunktion des gebundenen Zustands abhängt, oszilliert der Wirkungsquerschnitt mit der "de-Broglie Wellenlänge" des Photoelektrons und somit mit der Photonenenergie. In die Sprache der Festkörperphysik und auf die Verhältnisse freier Leitungselektronen übertragen, würde man dieses Phänomen "quantum well resonance" nennen. Im Unterschied zu anderen Quanteninterferenzphänomenen kommen diese Variationen nicht in erster Linie durch Interferenz der auslaufenden Photoelektronen untereinander zustande, sondern durch die Ausbildung oszillierender Endzustandswellenfunktionen in der Nähe der gebundenen Anfangszustandswellenfunktion.

Worin liegt das Gemeinsame der beiden Modelle?

Während Benning et al. [12] die Oszillationen mit der entgegengesetzten Symmetrie von HOMO und HOMO-1 erklären, führt sie das Modell der “stehenden Wellen“ auf den Unterschied der Bahndrehimpulse des HOMO ( $\ell=5$ ) und des HOMO-1 ( $\ell=4$ ) zurück, wobei letzteres jedoch ersteres zur Folge hat, d.h., die Molekülorbitale HOMO und HOMO-1 weisen ungerade bzw. gerade Symmetrie auf, da der Bahndrehimpuls  $l$  ungerade bzw. gerade ist. Weitere Details sind im Anhang zu finden. Der Verlauf der Wirkungsquerschnitte läßt sich, wie man in Bild 11 erkennt, mit dem Modell der stehenden Wellen zufriedenstellend erklären.

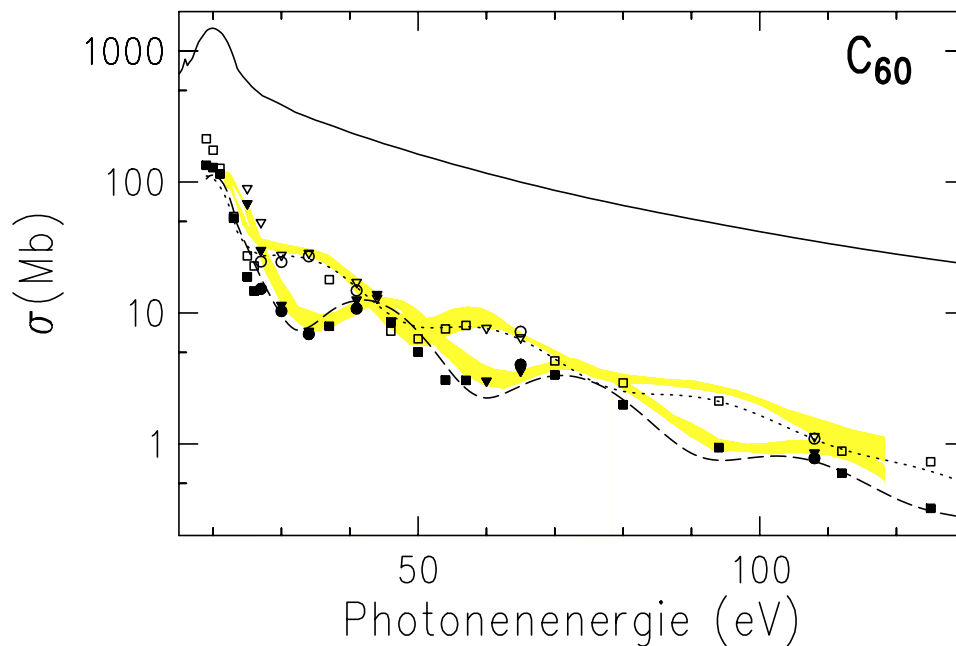


Bild 11: Wirkungsquerschnitte von HOMO (volle Kreise, Dreiecke [69] und Quadrate [66]) und HOMO-1 (offene Kreise, Dreiecke [69] und Quadrate [66]) im Vergleich mit semi-empirischen Kurven (gestrichelte und gepunktete Linie), welche das Modell der “stehenden Wellen“ liefert. Die erste (Dreiecke) und die korrigierte (Kreise) Auswertung werden hier gegenübergestellt, um den Fehler, welcher durch die Vernachlässigung der Doppelionisation herrührt, abschätzen zu können. (Einzelheiten hierzu sind im Abschnitt 3.3.3. zu finden). Die alten Datenpunkte (Dreiecke) wurden mit dem Faktor 0,58 multipliziert.



## 4.2 $C_{60}$ : K-Schalenionisation

### 4.2.1 1s- Photoelektronenspektren

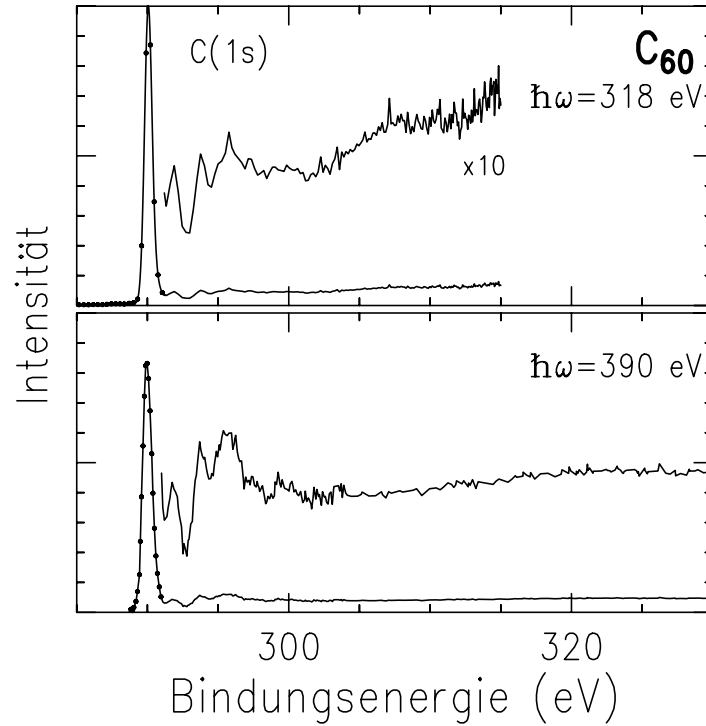


Bild 12:  $C(1s)$  Photoelektronenspektren [55, 70]. Außer der Hauptlinie mit einer Bindungsenergie von 290,1 eV erkennt man im Spektrum deren Satelliten.

Um den Verlauf des Wirkungsquerschnitts oberhalb der K-Ionisationsschwelle näher zu untersuchen, wurden  $C_{60}$ -Rumpfelektronenspektren (Bild 12) aufgenommen. Der totale Photoabsorptionswirkungsquerschnitt erreicht bei einer Photonenenergie von etwa  $\hbar\omega = 300$  eV ein relatives Maximum [71], wie man im Absorptionsspektrum erkennt (Bild 13). Um der Absorption analoge Spektren aufzunehmen, können z. B. alle im Detektor eintreffenden Photoelektronen gezählt, da es nicht darauf ankommt, aus welchem Orbital sie stammen. (Mittels einer Absorptionzelle mit Al-Fenstern könnte man den Wirkungsquerschnitt nicht nur relativ, sondern auch absolut messen, sofern man dafür Sorge trägt, daß das Probenmaterial nicht an den Fenstern kondensiert. Die Messung der Teilchendichte ist jedoch nicht einfach.) Zu diesem Maximum können neben einer Formresonanz sowohl Satelliten als auch Doppelanregungsresonanzen beitragen. Um diese drei Beiträge zu trennen sind umfangreiche Serien von Photoelektronenspektren erforderlich [72].

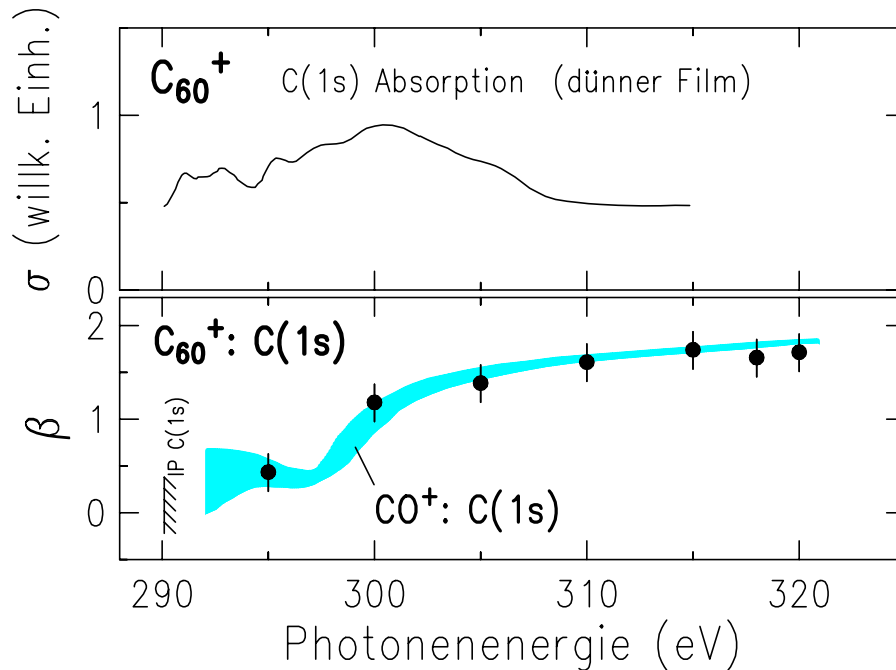


Bild 13 oben: Photoabsorptionswirkungsquerschnitt [71] oberhalb der C(1s)-Ionisierungsenergie. Es wurde die gesamte Elektronenausbeute in Abhängigkeit von der Photonenenergie gemessen.  
 unten: Winkelverteilung der C(1s)- Photolinie im Vergleich zu CO [43]. Die CO C(1s) Bindungsenergie beträgt 296,1 eV. Dieser Unterschied von 6,0 eV wird in dieser Darstellung nicht berücksichtigt, um einen direkten Vergleich der Anisotropien als Funktion der kinetischen Energie der C(1s)-Photoelektronen zu erleichtern.

Der Name "Formresonanz" (shape resonance) soll auf den Mechanismus hindeuten. Das Maximum ist um so weiter von der Schwelle entfernt, je kleiner die Kernabstände der Atome im Molekül sind. Die Lage einer Formresonanz hängt also von der molekularen Geometrie ab. Entsprechend hängt die Periodizität von EXAFS-Oszillationen (Extended x-ray absorption fine structure) gemäß der Bedingung für destruktive Interferenz der Photoelektronen vom Abstand der nächsten Nachbarn im Festkörper ab. Die Abstandsbestimmung mittels Photoelektronenbeugung beruht auf dem gleichen Prinzip. Wie sich erst vor kurzem herausgestellt hat, ist es nur schwer möglich, allein anhand eines Absorptionsspektrums auf die Bindungslängen im Molekül zu schließen [73]. Man muß vielmehr den Wirkungsquerschnitt der C(1s)-Hauptlinie messen. Dies ist möglich, da die Augerelektronenausbeute an den totalen Wirkungsquerschnitt angebunden werden kann, sofern man von Valenzionisation absieht. Oberhalb der C(1s)- Ionisierungsenergie können Doppelanregungsresonanzen und Satelliten angeregt werden. Diese beiden Beiträge verschieben das Maximum des totalen Wirkungsquerschnitts erheblich [73]. Verglichen mit CO konnte bei Benzol ( $C_6H_6$ ) im Wirkungsquerschnitt der C(1s) Hauptlinie nur eine sehr schwache Formresonanz nachgewiesen werden [72].

Um zu prüfen, ob sich unter diesem Maximum tatsächlich eine Formresonanz verbirgt, wurde der Winkelverteilungs-Anisotropieparameter  $\beta$  der C(1s)-Hauptlinie gemessen [55]. Die K-Schale ist isotrop. Aufgrund der Auswahlregel  $\Delta\ell=\pm 1$  für die Photoabsorption hat das auslaufende Photoelektron den Drehimpuls 1. Die Keulenform eines p-Atomorbitals spiegelt sich in der Winkelverteilung der Photoelektronen wider. Der Anisotropieparameter  $\beta$  hängt vom Drehimpuls des Photoelektrons ab und variiert - außer bei der s-Ionisation in Atomen - mit der Photonenenergie. Die Phase einer auslaufenden Welle ist eine Funktion der kineti-

schen Energie des Elektrons. Der Anisotropieparameter steigt mit zunehmender Photonenenergie auf seinen asymptotischen Wert  $\beta=2$  an. Im Bereich zwischen der K-Ionisationsschwelle  $\hbar\omega=290,1$  eV [70] und etwa 300 eV kommen molekulare Effekte zum Tragen: Das Photoelektron kann von den Atomen im Molekül stark gestreut werden und dabei kann zusätzlicher Drehimpuls auf das Photoelektron übertragen werden, bevor es schließlich das Molekül verläßt. Folglich nimmt der Anisotropieparameter  $\beta$  kleinere Werte als 2 an.

Die Formresonanz kann intuitiv mit dem Modell der Zentrifugalbarriere erklärt werden. Das von den Elektronen wahrgenommene Potential kann in zwei Beiträge aufgeteilt werden und zwar in den molekularen und den zentrifugalen Anteil. Letzterer wird stark von dem durch die Streuung verursachten Drehimpulsübertrag abhängen. Die Zentrifugalbarriere verdrängt die Photoelektronen aus der Nähe der K-Schale, sofern ihre kinetische Energie nicht deutlich größer als 10 eV ist. Daher wird der Überlapp zwischen dem gebundenen C(1s) Elektron und dem freien Photoelektron verringert. Ist die kinetische Energie groß genug, um diesen Wall zu überwinden, so steigt der Wert des Überlappintegrals stark an und erreicht erst deutlich oberhalb der Schwelle sein Maximum. (Bei atomarer K-Schalen-Ionisation steigt der Wirkungsquerschnitt normalerweise schlagartig auf seinen Maximalwert an, um dann mit zunehmender Photonenenergie kontinuierlich abzufallen, da nur das reine Coulombpotential auf die Elektronen wirkt.) Insofern ist die beobachtete Variation des Anisotropieparameters ein Hinweis auf eine Formresonanz oberhalb der C(1s) Ionisationsschwelle, die auch in vielen anderen Molekülen, wie beispielsweise CO, auftritt. Die Winkelverteilung der C(1s) Photoelektronen des Benzols zeigt einen ähnlichen Verlauf [72]. Um die Lage der Formresonanz in  $C_{60}$  genauer zu bestimmen, müßte man mittels Massenspektrometrie den totalen Wirkungsquerschnitt bestimmen, indem man die über die Ladungsstufen summierte Zählrate der  $C_{60}$ -Kationen in Abhängigkeit von der Photonenenergie mißt. Bislang ist der Wirkungsquerschnitt nur von der C(1s)  $\rightarrow$  LUMO Absorptionsschwelle ( $\hbar\omega=284$  eV) bis etwa  $\hbar\omega=295$  eV bekannt [74]. Um auch Elektronen mit geringer kinetischer Energie nachzuweisen, müßten während der Aufnahme der Serie von Photoelektronenspektren eine Beschleunigungsspannung von etwa 5 Volt an die Spektrometer angelegt werden.

#### 4.2.2 Folgezerfälle: Auger und Doppelauger

Weiterhin tragen Doppelanregungsresonanzen zum totalen Wirkungsquerschnitt bei. Die Valenzionisation kann in diesem Energiebereich vernachlässigt werden. Das Verhältnis von Rumpf- zu Valenzionisation beträgt bei einer Photonenenergie von  $\hbar\omega=318$  eV etwa 37 : 1. Dies ist das aus dem Photoelektronenspektrum erhaltene Flächenverhältnis (Intensitätsverhältnis) der Valenzlinien relativ zu den KVV Augerlinien.

Außer dem KVV-Augerzerfall wird auch eine kontinuierliche Verteilung beobachtet, die auf Doppelaugerzerfall hinweist (Bild 14). Wie bei der simultanen Doppelionisation vergrößern sich aufgrund von Abschirmungseffekten während des Photoionisationsprozesses anfängliche Unterschiede der kinetischen Energie der beiden beteiligten auslaufenden Elektronen.

Gäbe es nur eine Doppelionisationsschwelle, so wäre das Kontinuum symmetrisch in bezug auf gleiche Energieaufteilung.

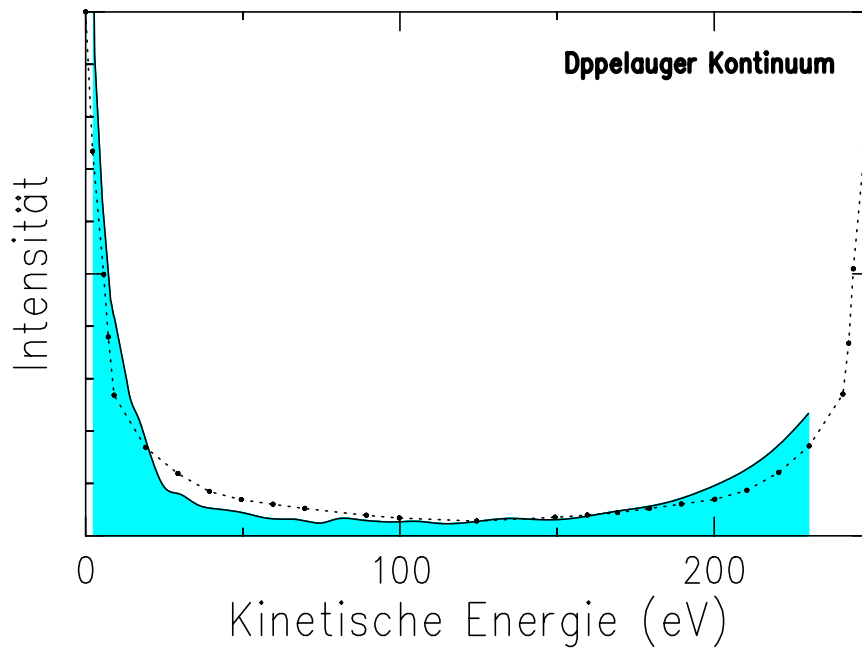


Bild 14: Vergleich eines bei  $\hbar\omega=295$  eV aufgenommenen Doppelaugerspektrums (durchgezogene Linie) mit einer theoretischen Energieaufteilung (gestrichelte Linie) [75]. Die Autoren haben nur eine einzige Doppelionisationsschwelle ihrer Berechnung zugrunde gelegt. Die C(1s) -Hauptlinie, deren kinetische 5 eV beträgt, wird hier nicht dargestellt. Die maximale kinetische Energie der Doppelauger-Elektronen wurde zu 250 eV abgeschätzt.

Den Anteil der resonanten Absorption kann man durch Vergleich der Intensitäten der Augerlinien mit denen der C(1s)-Linie einschließlich deren Satelliten, denen das Doppelaugerkontinuum überlagert ist, erhalten. Es wird angenommen, daß bei einer Photonenenergie von  $\hbar\omega=318$  eV keine resonante Absorption mehr möglich ist. Im schwelennahen Bereich treten hingegen Doppelanregungs-Resonanzen auf. Aus dem Vergleich der beiden genannten Beiträge ergibt sich für  $\hbar\omega=318$  eV der Doppelaugeranteil zu 34%, da die Flächen der Augerlinien gleich denen der C(1s) Linien einschließlich der Satelliten sein müssen. Auf diese Weise gelingt es, den Anteil des Doppelaugerkontinuums von dem der Photolinien zu trennen. Da die Fluoreszenzausbeute des Graphits vernachlässigbar klein ( $\omega_k = 0,14\%$ ) [76] ist, wird praktisch jedes Loch in der K-Schale durch Augerübergänge gefüllt. In den bei  $\hbar\omega=295$  eV aufgenommenen Photoelektronenspektren sind keine Satelliten erkennbar, was möglicherweise auch daran liegen könnte, daß dieses Spektrum aufgrund der kurzen Meßzeit recht verrauscht ist.

Durch Differenzbildung von Photoelektronenspektrum und Doppelaugerkontinuum erhält man die Fläche der C(1s) - Hauptlinie sowie durch Vergleich mit der Augerintensität den Anteil der resonanten Absorption und schließlich den Doppelaugeranteil (siehe Tabelle 3).

Vergleicht man die Doppelaugerwahrscheinlichkeit für die beiden Photonenenergien  $\hbar\omega=295$  eV und  $\hbar\omega=318$  eV miteinander (48% bzw. 34%), so erkennt man, daß die Doppelaugerwahrscheinlichkeit nach resonanter Anregung (Anteile 65% bzw. 0%) um 58% größer ist als bei nicht-resonanter Anregung. Mangels experimenteller Befunde wird angenommen, daß dies für die Zwischenwerte ebenso der Fall ist. Somit erhält man eine Relation, die bei Kenntnis des resonanten Anteils der Absorption den Doppelaugeranteil liefert. Auf diese tri-

viale Weise kann eine Bestimmungsgleichung hergeleitet werden, mit der man nach Elimination des Doppel-augeranteils die Wahrscheinlichkeit einer resonanten Anregung aus dem Verhältnis der C(1s) Fläche einschließlich der Doppelaugerintensität bezogen auf die Augerintensität bestimmen kann. Das Ergebnis kann mit Ionen-Raten Messungen [74, 77] verglichen werden.

Die Autoren haben im Photonenenergiebereich von 280 eV bis 340 eV mittels Massenspektrometrie die Anteile der  $C60^+$ ,  $C60^{2+}$  und  $C60^{3+}$  Photoionen gemessen. Der  $C60^+$ -Anteil nimmt im Bereich von  $\hbar\omega=295$  eV bis 320 eV kontinuierlich von 0,20 bis 0,06 ab, während der  $C60^{3+}$ -Anteil in diesem Bereich von 0,16 bis 0,24 ansteigt. Die Intensitäten werden auf die Summe dieser drei Anteile normiert. Der  $C60^+$ -Anteil weist auf resonante Augerzerfälle hin, die aufgrund von Doppelanregungen möglich sind. Das zweite angeregte Elektron könnte durch Fluoreszenzzerfall wieder in den Ausgangszustand gelangen. Der  $C60^{3+}$ -Anteil läßt sich entweder auf Doppelauger nach nicht-resonanter Anregung oder auf Augerzerfall zweiter Stufe zurückführen. Berücksichtigt man die erhebliche Unsicherheit der mittels Elektronenspektrometrie erhaltenen Daten, so sind diese aufgrund des erheblichen relativen Fehlers des Doppelaugeranteils, etwa 1/3 bei  $\hbar\omega=318$ eV, gerade noch mit den Ionenratenmessungen vereinbar. (Der Fehler wurde vor der Veröffentlichung der Ionenspektrometriemessungen abgeschätzt.)

Eine alternative Möglichkeit zum Nachweis der Doppelanregungsresonanzen wäre die folgende: Man könnte -wie am Anfang des Kapitels beschrieben- hochauflösende Absorptionsspektren aufnehmen. Die Auflösung hängt bei dieser Messung nicht von den Flugzeitspektrometern, sondern nur vom Monochromator ab, daher ist es nötig, den Austrittsspalt extrem eng einzustellen. Der Monochromator wird auf die so bestimmten resonanten Energien eingestellt und die resonanten Augerspektren werden aufgenommen. Diese kann man mit nicht-resonanten Spektren vergleichen, die man oberhalb von  $\hbar\omega=320$  eV aufnehmen kann. In den resonanten Augerspektren sollten zumindest die Linien der obersten beiden Molekülorbitale zu erkennen sein. In diesem Fall dürften die resonanten Augerlinien nicht - wie man es vom sog. "Participator-Auger"-Übergang kennt, mit den Valenzlinien überlappen, da ein geringer Teil der Photonenenergie auf die "zweite" Anregung entfällt.

Photonenenergie (eV)	Anteil reson. Absor.	Doppelaugeranteil	$C_{60}^{3+}$ Anteil
295	0,65	0,48	0,17
300	0,50	0,44	0,22
305	0,24	0,39	0,30
310	0,02	0,35	0,34
315	0,00	0,34	0,34
318	0,00	0,34	0,34
320	0,00	0,34	0,34

Tabelle 3: Bestimmung des Doppelaugeranteils

#### 4.2.3 Satelliten

Außer der C(1s) Hauptlinie sind in den Photoelektronenspektren deren Satelliten zu erkennen (Bild 15). Um eine Zuordnung der aufgelösten Linien zu erleichtern, wurde die Winkelverteilung der beiden Satelliten bei  $\hbar\omega=318$  eV ebenso bestimmt. Sie weicht nicht nennenswert von der Anisotropie der Hauptlinie ab.

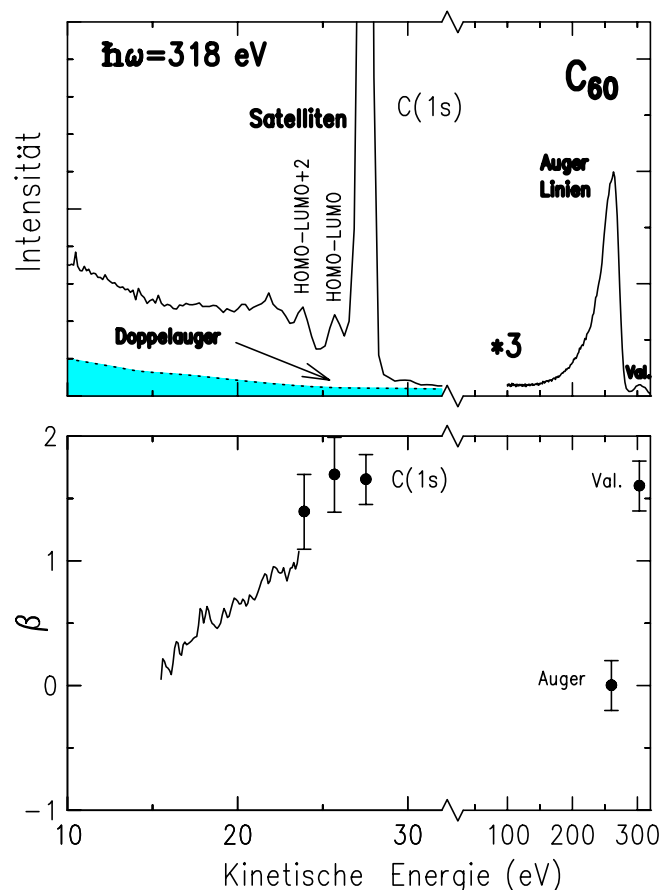


Bild 15: a) Photo- und Augerintensitäten nach Ionisation der K-Schale [55]  
 b) Winkelverteilung der C(1s) Hauptlinie und deren Satelliten. Die schattierte Fläche entspricht dem Doppelaugeranteil, der den Photolinien überlagert ist.

Dies weist auf Monopolübergänge ohne Drehimpulsübertrag hin, was zu erwarten war [55]. Die niedrigste Anregung läßt auf einen HOMO  $\rightarrow$  LUMO Übergang schließen [63, 70], zumal energetisch kaum ein anderer Übergang vorstellbar ist.

Erstaunlicherweise weicht die Anregungsenergie (1,9 eV) innerhalb der Fehlergrenzen (0,1 eV) nicht von der mittels Zwei-Photonen-Absorption bestimmten niedrigsten Anregungsenergie [78, 79] im kondensierten C<sub>60</sub> ab. Es wäre zu vermuten gewesen, daß ein Loch in der K-Schale die Anregungsenergie vergrößert. Die Anregungsenergie der ersten beiden aufgelösten Satelliten ist in beiden Phasen gleich groß [63, 70].

Dem zweiten Satelliten liegt offenbar eine HOMO  $\rightarrow$  LUMO+2 Anregung zugrunde, da der HOMO  $\rightarrow$  LUMO+1 Übergang - wie in Bild 16 dargestellt - optisch angeregt werden kann.

Im neutralen Molekül liegt die resonante Lichtwellenlänge - wie bereits weiter vorn bemerkt- im violetten Bereich. Die Zuordnung war folglich schon ohne Kenntnis der Winkelverteilung möglich [80].

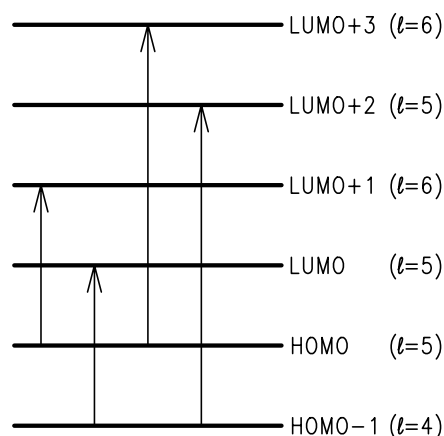


Bild 16: Energieniveauschema des  $C_{60}$ -Moleküls: Einige optische Übergänge, die bei der Satellitenanregung nicht auftreten, sind durch Pfeile markiert [20]. Die Spiegelungssymmetrie der Molekülorbitale hängt vom Bahndrehimpuls  $\ell$  ab.

Prinzipiell wäre der  $\text{HOMO} \rightarrow \text{LUMO}+1$  ebenso wie der  $\text{HOMO} \rightarrow \text{LUMO}+3$  Übergang als Photoelektronensatellit denkbar, sofern die Photonenenergie nur knapp oberhalb der Ionisationsschwelle liegt (sog. conjugate-shake-up Satellit). Dieser Sonderfall setzt jedoch voraus, daß der Drehimpuls des Photons nicht auf das auslaufende Photoelektron, sondern auf das andere - anzuregende - Elektron übertragen wird. Dies hätte eine isotrope Winkelverteilung des Photoelektrons zur Folge, was im Experiment nicht beobachtet wird, siehe Bild 15. Die Anisotropie der nicht mehr aufgelösten Satelliten mit größerer Anregungsenergie ist weniger stark ausgeprägt, was eventuell an der Streuung der langsameren Photoelektronen liegen könnte.

#### 4.2.4 Die “Plasmon“-Linie

Das  $C(1s)$ -Satellitenspektrum wirft noch eine interessante Frage auf: Welche Linien werden durch Plasmonenanregung verursacht? Es erscheint plausibel, die Linie, deren Anregungsenergie etwa 6 eV beträgt, auf die Anregung einer Plasmaschwingung zurückzuführen. Das elementare Modell der freien Elektronen sagt eine solche kollektive Anregung der 60  $C-2p$  Elektronen des  $C_{60}$ -Clusters voraus [24]. Die korrekte Anregungsenergie liefert es hingegen nicht.

Umstritten ist nach wie vor, ob sich alle 240 Valenzelektronen zu einer Plasmaschwingung anregen lassen [81]. Um die Frage, ob der breite Satellit mit einer Anregungsenergie von etwa 28 eV einer Plasmonenanregung zugeschrieben werden kann, zu klären, wurden drei  $C(1s)$  Photoelektronenspektren mit zunehmender Photonenenergie aufgenommen. Man erkennt, daß die auf die Hauptlinie bezogene Intensität dieses Satelliten mit steigender Photonenenergie anscheinend abnimmt (Bild 17). Die Intensität eines Plasmon-Satelliten müßte mit steigender kinetischer Energie des  $C(1s)$  Photoelektrons zunehmen [7], da die elektromagnetische Feldänderung von der Geschwindigkeit des Photoelektrons abhängt. Folglich läßt sich dieser Satellit nicht allein durch eine Plasmon-Anregung erklären.



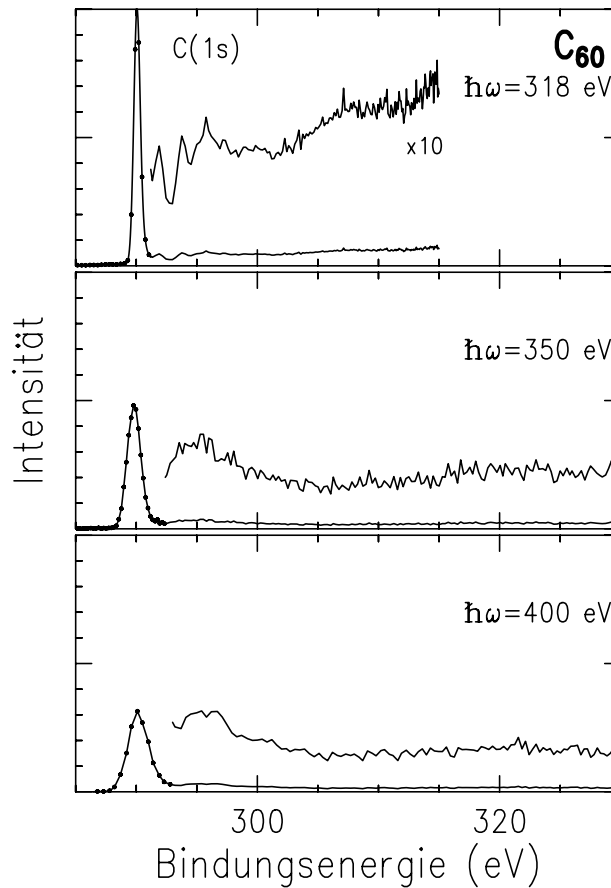


Bild 17: Photonenenergieabhängigkeit der Satelliten. Die auf die Hauptlinie bezogene Intensität des Satelliten mit einer Anregungsenergie von 28 eV sinkt mit zunehmender Photonenenergie.

Ein Vergleich von Gasphasen- und Festkörperspektren erscheint wegen der unvermeidbaren inelastischen Streuung der Photoelektronen in den aufgedampften C<sub>60</sub>-Filmen nicht geeignet, die Hypothese zu überprüfen. Die mittlere freie Weglänge eines durch Al-K $\alpha$ -Strahlung ( $\hbar\omega=1487$  eV) emittierten C(1s)-Photoelektrons wurde zu 1,7 nm bestimmt [82], bei einer kinetischen Energie von größenordnungsmäßig 10 eV beträgt sie nur etwa 1 nm [64]. In der Gasphase kann inelastische Streuung aufgrund der geringen Teilchendichte ausgeschlossen werden. Inelastische Streuung kann nachgewiesen werden, indem man die Abhängigkeit der auf die Hauptlinie bezogenen Satellitenintensität von der Probendichte (Druck) untersucht. Eine Druckabhängigkeit der Intensitäten weist auf inelastische Streuung der Photoelektronen hin. Die Teilchendichte konnte durch einen Vergleich der Zählraten von C(1s) Photoelektronen von CO und C<sub>60</sub> bei einer Photonenenergie von 330 bzw. 320 eV grob abgeschätzt werden. Die Zählrate wurde auf die vom Strahlmonitor (siehe Bild 1) gemessene Ladung normiert. Bei konstanter Photonenenergie ist der Photostrom des Strahlmonitors proportional zum Photonenfluß. Streubege im CO C(1s) Photoelektronenspektrum kann man durch Vergleich mit einem bei hohem Probendruck (50 Pa) aufgenommenen Spektrum [83] sofort erkennen. Aufgrund der Thomas-Kuhn-Reiche-Summenregel kann zumindest das Verhältnis der Größenordnungen der Dichten der Kohlenstoffatome aus den Zählraten abgeschätzt werden. Die obige Schlußfolgerung wird durch die Photoelektronenspektrometriemessungen von Wu et al. [13] an dünnen C<sub>60</sub>-Filmen gestützt. Mit zunehmender Bindungsenergie

gie fanden sie immer schwächere Oszillationen im partiellen Photoionisationswirkungsquerschnitt. Dies kann als ein Hinweis auf die mit zunehmender Bindungsenergie abnehmende Delokalisierung der Valenzelektronen aufgefaßt werden. Die Elektronen in den  $sp^2$ -hybridisierten Molekülorbitalen sind im Gegensatz zu den p-Elektronen offenbar kaum delokalisiert. Die Molekülorbitale mit den kleinsten Bindungsenergien sind p-Orbitale. Aufgrund der Energieabhängigkeit ihres Verzweigungsverhältnisses lassen sich die s- und die p-Orbitale mittels Photoelektronenspektroskopie unterscheiden.

### 4.3 $C_{70}$ : Valenzschalenionisation

#### 4.3.1 Verzweigungsverhältnisse

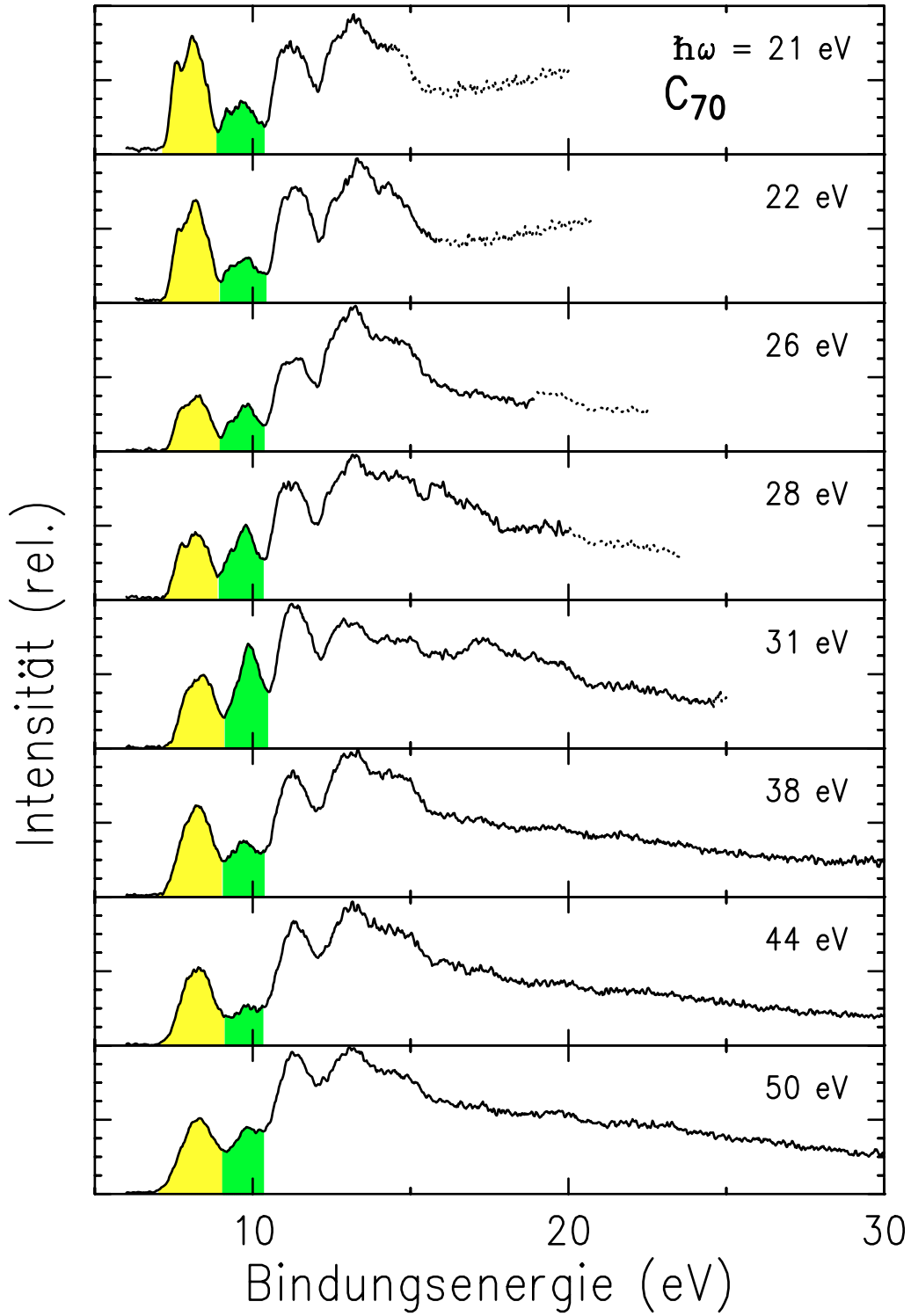


Bild 18: Gasphasen-Photoelektronenspektren von  $C_{70}$ . Die den Intensitäten des “HOMO“ und “HOMO-1“ entsprechenden Flächen sind hellgrau und dunkelgrau hervorgehoben.

Neben C<sub>60</sub> wurden auch die Photoionisationseigenschaften des ellipsoidförmigen C<sub>70</sub> untersucht (Bild 18). Die ersten beiden Linien im Photoelektronenspektrum werden "HOMO" und "HOMO-1" genannt [11]; deren Verzweigungsverhältnisse sind in Bild 19 in Abhängigkeit von der Photonenenergie aufgetragen. Die effektiven Drehimpulse der betreffenden Orbitale sind nicht bekannt und sind -streng genommen- nicht einmal eine Konstante der Bewegung.

Vermutlich sind die effektiven Bahndrehimpulse des "HOMO" und des "HOMO-1" dieselben wie im C<sub>60</sub>:  $\ell=5$  und  $\ell=4$ .

Auch beim C<sub>70</sub> sind die Lagen betreffender Energieniveaus in beiden Phasen gleich [9, 11, 84] .

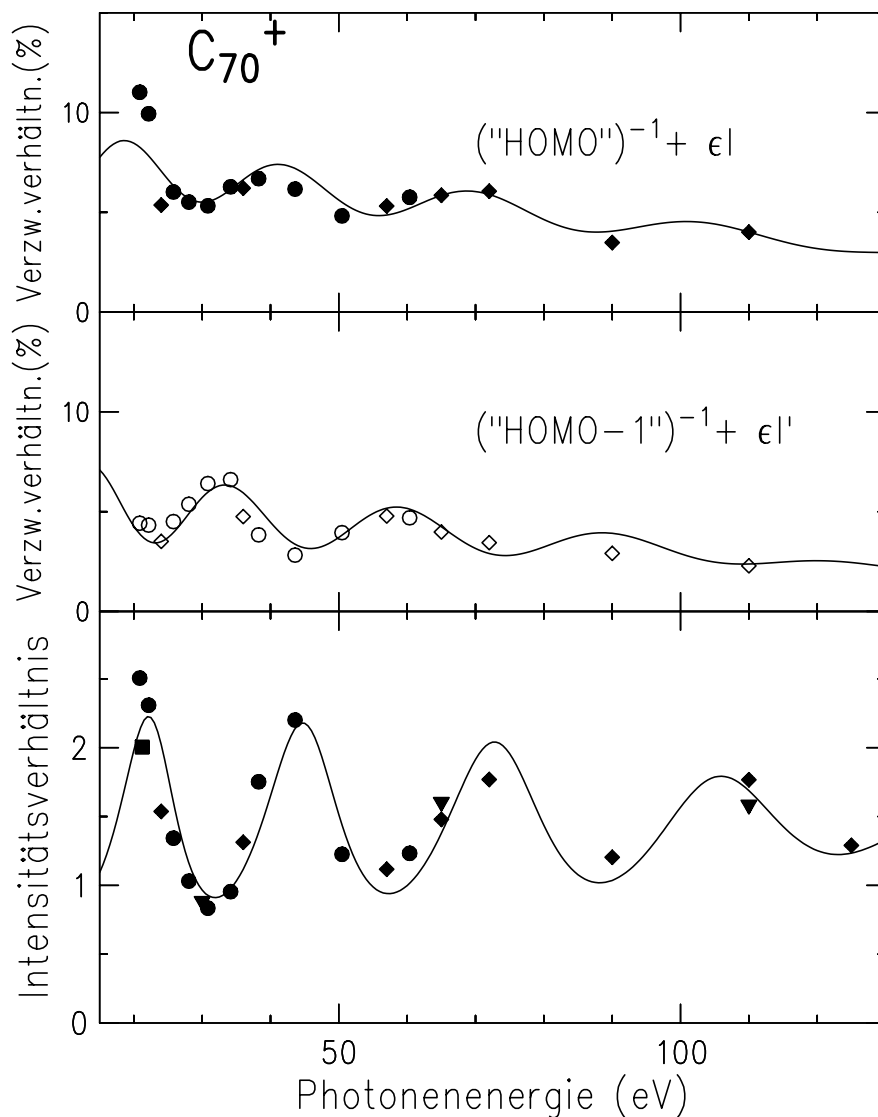


Bild 19: Die Verzweigungsverhältnisse der obersten Molekülorbitale des C<sub>70</sub> in der Gasphase (Kreise [85], Rauten [66] , Quadrate [9] und Dreiecke [11]) im Vergleich mit semi-empirischen Kurven

### 4.3.2 Partielle Wirkungsquerschnitte

Wie bei  $C_{60}$  lassen sich die Verzweigungsverhältnisse an eine Absorptionskurve anbinden (Bild 20).

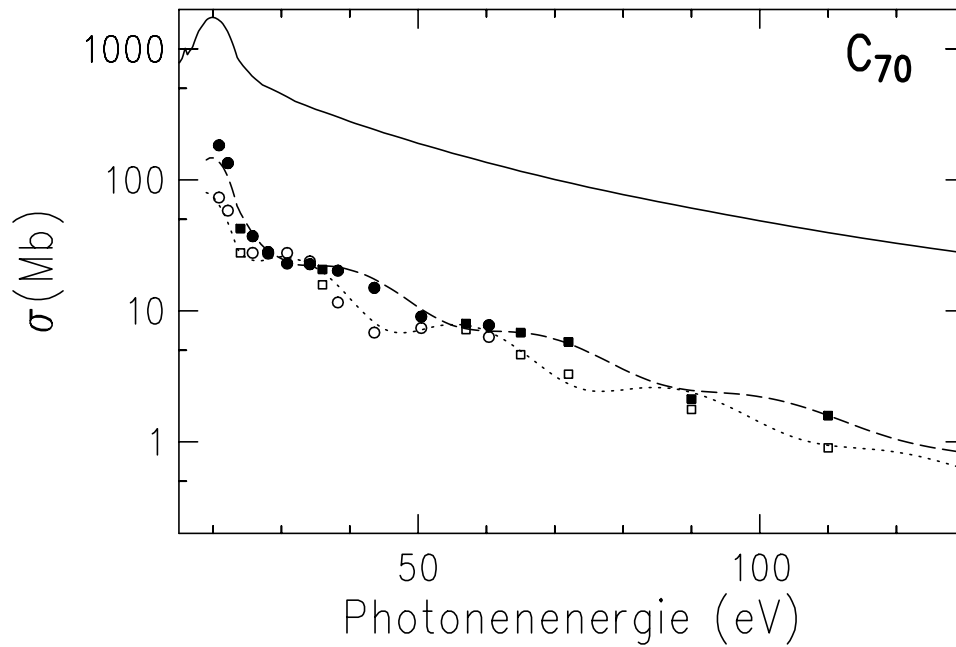


Bild 20: Partielle Wirkungsquerschnitte des  $C_{70}$  (Kreise [85], Quadrate [66]) zusammen mit den semi-empirischen Wirkungsquerschnitten des "HOMO" (gestrichelt) und des "HOMO-1" (gepunktet) aus Bild 19. Die vollen und die offenen Symbole beziehen sich auf das "HOMO" bzw. das "HOMO-1". Zur Normierung wird keine  $C_{70}$  Absorptionskurve, sondern der totale  $C_{60}$ - Absorptionswirkungsquerschnitt aus Bild 6 verwendet. Die höhere Zahl von Valenzelektronen wurde berücksichtigt.

### 4.3.3 Winkelverteilung

Es zeigt sich das gleiche Verhalten wie bei  $C_{60}$ : Der Anisotropieparameter  $\beta$  nähert sich asymptotisch an den Maximalwert an (Bild 21). Anzeichen für ein fulleren-spezifisches Verhalten sind auch hier nicht erkennbar.

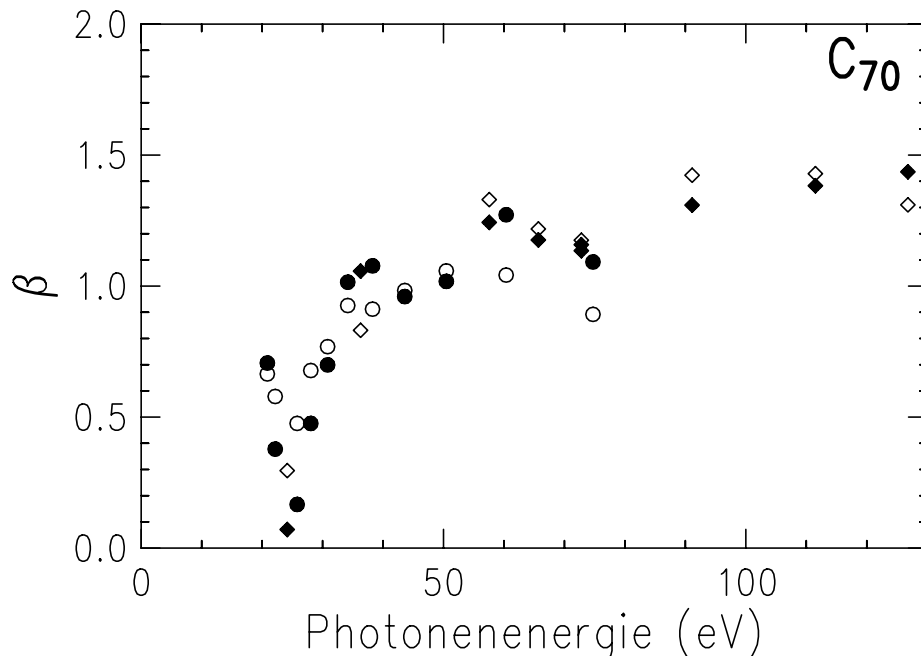


Bild 21: Winkelverteilungs-Anisotropieparameter  $\beta$  der obersten beiden Molekülorbitale "HOMO" (volle Kreise [85] Rauten [66]) und "HOMO-1" (offene Kreise [85] Rauten [66]) von  $C_{70}$

### 4.3.4 Vergleich mit $C_{60}$

Die Periodizität der Oszillationen ist etwa die gleiche wie bei  $C_{60}$ . Um der rotationselliptischen Form wenigstens grob Rechnung zu tragen, wurde ein effektiver Molekülradius des  $C_{70}$  berechnet. Dies ist der Radius einer Kugel mit etwa der gleichen Oberfläche. Der effektive Molekülradius ist also etwas größer als der Radius des  $C_{60}$ -Moleküls, was eine etwas größere Periodizität der Oszillationen zur Folge hat, d.h. die Maxima rücken etwas zusammen. Es wird das gleiche Potential wie bei  $C_{60}$  angenommen. Die semi-empirischen Kurven werden in Bild 19 mit den experimentellen Daten verglichen. Nähere Einzelheiten sind in Kapitel 6.2. zu finden. Der Effekt ist ein fulleren-spezifisches Phänomen, das offenbar auch in größeren Fulleren-Molekülen, wie beispielsweise in festem  $C_{84}$  [86, 87], auftritt.

## 5 Ausblick

Im Gegensatz zu Atomen zeichnen sich Cluster mit delokalisierten Valenzelektronen, speziell Fullerene, durch einen steilen Anstieg ihrer Valenzelektronendichte  $n$  am Rand ( $r=R$ ) aus, d. h.:  $n / |\text{grad } n| \ll R$

Entsprechend variiert das von den delokalisierten Elektronen wahrgenommene Potential sehr stark am Rand des Clusters [88].

Folglich kann sich eine "stehenden Welle" ausbilden, was sich durch Oszillationen im partiellen Photoionisationswirkungsquerschnitt bemerkbar macht. Die Periodizität der Oszillationen ist bei C<sub>60</sub> und C<sub>70</sub> nahezu gleich. Der Clusterradius  $R$  ist nicht allein aus der Periodizität der Oszillationen zu ermitteln, da die "de Broglie Wellenlänge" der Photoelektronen im Inneren des Clusters von der kinetischen Energie und damit vom Potential abhängt. Die Lage der Extrema des Wirkungsquerschnitts hängt ebenso vom Potential ab.

Während Alkalimetallcluster massiv sind, haben Fullerene im Inneren einen Hohlraum, d. h. die C-2p Elektronen können sich in einer Kugelschale endlicher Dicke  $\Delta=2\delta$  bewegen. Daher gibt es beim C<sub>60</sub> -Molekül zwei Potentialkanten im radialen Abstand  $\Delta$ .

Wie manifestiert sich eine endliche Schalendicke im Verlauf der partiellen Wirkungsquerschnitte? Absorbiert ein Atom ein Photon, so nimmt der Kern den Photonenimpuls  $\hbar\omega/c$  und den Rückstoßimpuls des Elektrons auf. Da die C-2p- Elektronen delokalisiert sind, ist die Photoemission nur an den Potentialkanten möglich, d. h. die Photoelektronenwelle  $\psi_f$  kann sowohl bei  $R-\delta$  als auch bei  $R+\delta$  starten [89]. Folglich können die beiden kohärenten Wellen miteinander interferieren, was sich in einer zusätzlichen Modulation des partiellen Wirkungsquerschnitts mit einer Schwebungsfrequenz zeigt:

$$\sigma \propto |\psi_f(R+\delta) - \psi_f(R-\delta)|^2 \quad (3)$$

$$\sigma \propto (j_\ell(kR))^2 \sin(k\Delta/2 + \varphi)^2 \quad (4)$$

Der Phasenfaktor wird mit  $\varphi$  bezeichnet. Die Formel gilt nur im Grenzfall hoher Photonenenergien ( $\hbar\omega \gg 100$  eV), da dann die sphärischen Besselfunktionen durch trigonometrische Funktionen angenähert werden können. Der triviale Faktor 1/2 in obiger Formel rührt von den Additionstheoremen der trigonometrischen Funktionen, mit denen man eine Summe in ein Produkt umwandeln kann, her. In Bild 22 werden erste Meßergebnisse im hochenergetischen Bereich [66] mit einer semi-empirischen Modulationskurve verglichen, der eine Schalendicke von  $\Delta=0,15$  nm und ein Clusterpotential von 65 eV zugrunde liegt. Es erscheint dringend erforderlich, diese Hypothese noch genauer zu überprüfen.

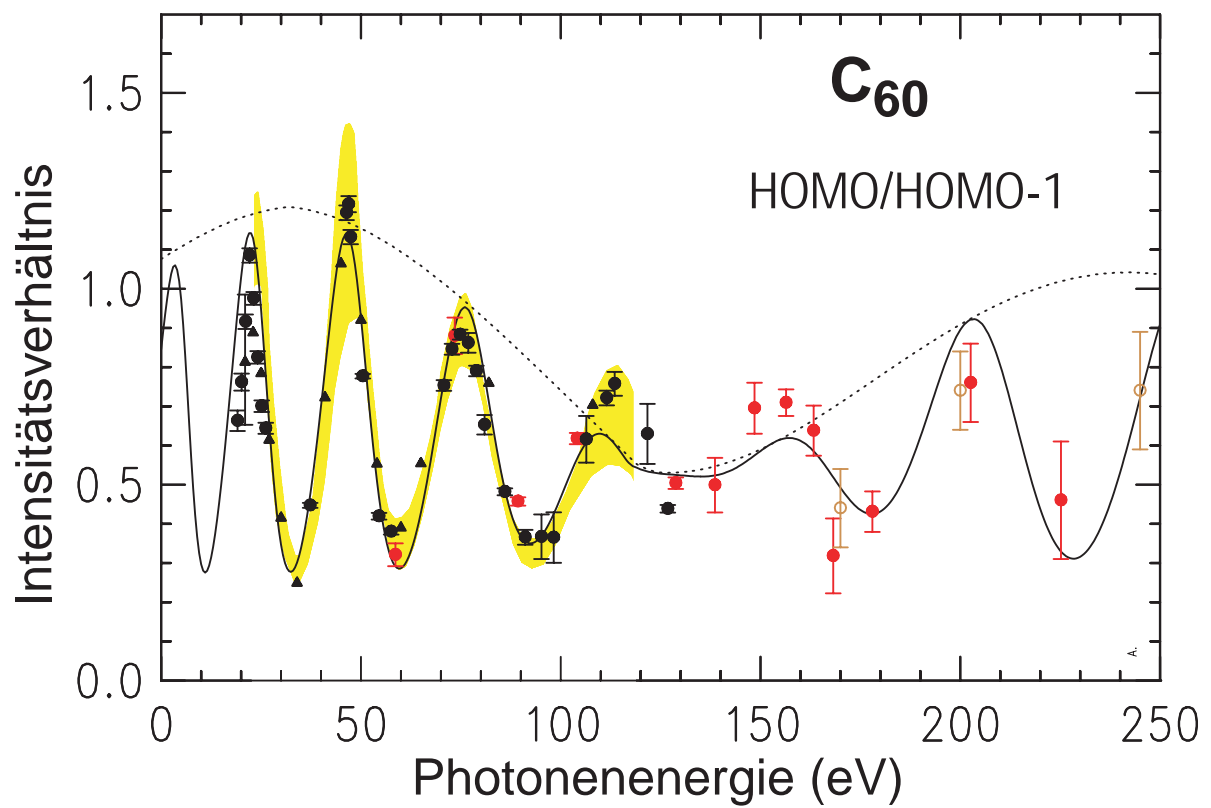


Bild 22: Die Modulation des Intensitätsverhältnisses der beiden obersten Molekülorbitale des C<sub>60</sub> (Kreise [66] und Rauten [11, 63, 90]) läßt sich als Interferenzeffekt, d. h. als Schwebung, deuten (gepunktete Linien). Die Festkörperdaten (schattierte Fläche) wurden mit dem konstanten Faktor 0,8 multipliziert.



## 6 Anhang

### 6.1 Materialkonstanten des freien und kondensierten $C_{60}$ - Moleküls

Größe	Wert	exp. Methode	Quelle
Bindungslängen: a) in Fünfecken b) zw. Fünfecken	0,146 nm 0,139 nm	Röntgenbeugung	[91]
Moleküldurchmesser	0,71 nm	(ab initio Theorie)	[92]
Elektronenaffinität	2,65 eV	UPS an $C_{60}^-$ Anion	[93, 94]
Ionisierungsenergien: a) einfach b) zweifach c) dreifach	7,61 eV 19,0 eV 34,6 eV	UPS VUV-MS MS	[8] [50] [95]
Dissoz.-Temperatur	950°C	IR	[96]
Fragment.-Energie	45 eV	VUV-MS	[97]
fcc Gitterkonstante	1,417 nm	Röntgenbeugung	[98]
Dichte	1690 kg/m <sup>3</sup>		[71]
el. Leitföh. T=294 K	8,3 10 <sup>-7</sup> ( $\Omega$ cm) <sup>-1</sup>		[99]
statische Diel.-Konst.	4,4	Kapazitätsmessung	[100]
Verdampfungswärme pro Molekül	1,7 eV	Arrhenius-Fit an Dampfdruckkurve	[61]
Dampfdruck bei T=873 K	0,02 mbar	Wägung des Massen- verlusts in Verd.- Zelle	[61]
Schmelzpunkt	entfällt	$C_{60}$ : keine flüss.Phase	[101]

Tabelle 4 : Materialdaten

## 6.2 Ergänzung zum Modell der stehenden Wellen

Das Modell der "stehenden Wellen" [68] erklärt die Oszillationen der partiellen Wirkungsquerschnitte als einen Resonanzeffekt.

Ein anschauliches Analogon ist eine in eine Halterung eingespannte kreisförmige Membran. Offenkundig hängen ihre Eigenfrequenzen vom Durchmesser ab. Im Gegensatz zur Membran werden gerade die "Wellenlängen" unterdrückt, bei denen das Quadrat der Wellenfunktion am Rand eine Nullstelle hat.

Die Grundannahme des Modells liegt in der Delokalisation der p-Elektronen in der Kugelschale, deren Radius den Wert  $R = 0,354 \text{ nm}$  hat. Bei der Photoionisation des Moleküls kann sich somit eine "stehende Welle" ausbilden. Die Welle wird mit einer endlichen Wahrscheinlichkeit am Rand des Potentialtopfs (quantum well) reflektiert, weil dort das Potential steil ansteigt.

Da die bedingte Wahrscheinlichkeit, mit der bei der Photoionisation ein Elektron aus dem HOMO (oder dem HOMO-1) emittiert wird, vom Überlapp des auslaufenden Photoelektrons mit der anfänglichen Ladungsverteilung des neutralen Moleküls abhängt, oszilliert der Wirkungsquerschnitt mit der "de-Broglie-Wellenlänge"  $\lambda = 2\pi/k$  des Photoelektrons und somit mit der Photonenenergie  $\hbar\omega$ . Dieser Ansatz ist mit dem Jellium-Modell, das für Alkalimetallcluster entwickelt worden ist [88], eng verwandt.

Im folgenden werden die Minima und die Maxima berechnet.

Der partielle Wirkungsquerschnitt  $\sigma_{\text{part}}(\hbar\omega)$  ist im wesentlichen durch das Quadrat des Dipolmatrixelements gegeben, welches vom Ausgangszustand ( $\psi_i$ ) und Endzustand ( $\psi_f$ ) abhängt. Die räumliche Verteilung der delokalisierten p-Elektronen in der Kugelschale läßt sich im einfachsten Fall durch eine Deltafunktion ( $\psi_i = \delta(r-R)$ ) beschreiben. Dies vereinfacht die Auswertung des Überlappintegrals erheblich. Streng genommen kann ein solches Elektronendichteprofil nur in einem unendlich hohen Potential eingeschlossen werden.

Das Molekülpotential wird als sphärisch symmetrisch approximiert. Folglich ist der Bahndrehimpuls  $\ell$  eines Elektrons eine Konstante der Bewegung und die Wellenfunktion des Photoelektrons ist das Produkt aus einer Radialfunktion und einer Kugelflächenfunktion. Letztere wird im folgenden nicht weiter in Betracht gezogen, da sie auf die Photonenenergieabhängigkeit des Wirkungsquerschnitts keinen Einfluß hat. Die Radialfunktion eines in einer Hohlkugel eingeschlossenen Elektrons ist der Quotient aus einer bahndrehimpulsabhängigen sphärischen Besselfunktion  $j_\ell(kr)$  und dem Radius  $r$  [102]. Diese Funktionen lassen sich mit einer Rekursionsformel

$$j_\ell(x) = \frac{\ell}{x} j_{\ell-1}(x) - j_{\ell-1}'(x) \text{ mit } j_0(x) = \sin x \quad (5)$$

leicht analytisch (in geschlossener Form) berechnen, einige sind in Bild 23 und in Bild 24 gezeigt. Der Impuls der Photoelektronen im Potentialtopf wird mit  $\hbar k$ , die Bindungsenergie mit  $E_{\text{Bin}}$ , das Potential mit  $U_m$  und die Elektronenmasse mit  $m_e$  bezeichnet. Innerhalb des Topfes ( $r \leq R$ ) hat das Potential den Wert  $U_m = 17,5 \text{ eV}$  [68] und außerhalb dieses Topfes verschwindet es.

$$\hbar k = \sqrt{2m_e(\hbar\omega - E_{Bin} + U_m)} \quad (6)$$

Der Drehimpuls der auslaufenden Photoelektronen aus dem HOMO und dem HOMO-1 kann entsprechend der Auswahlregel  $\Delta\ell=\pm 1$  jeweils zwei Werte annehmen. Wie das anschauliche Modell einer Zentrifugalbarriere suggeriert, wird das Photoelektron um so stärker aus der Nähe des Kerns verdrängt, je größer sein Bahndrehimpuls  $\ell$  ist. Daher wird der Beitrag der auslaufenden Welle mit dem größeren Drehimpuls zum Überlapp-Matrixelement hier vernachlässigt. Folglich ist der Verlauf der Wirkungsquerschnitte der beiden obersten Molekülorbitale HOMO und HOMO-1 qualitativ durch die Quadrate der sphärischen Besselfunktionen  $j_4(kR)$  bzw.  $j_3(kR)$  gegeben (Bild 25). Bezieht man die höheren Drehimpulse in die Rechnung ein, so ändert sich die Periodizität nur geringfügig. Die Intensität fällt dann, wie man in Bild 26 erkennt, jedoch mit zunehmender Photonenenergie ab, was im Experiment beobachtet wird. Die beiden kohärenten auslaufenden Partialwellen interferieren. Der Wirkungsquerschnitt des HOMO wäre dann proportional zum Quadrat des gewichteten Mittelwerts von  $j_4(kR)$  und  $j_6(kR)$ . Die photonenergieabhängigen Anteile (Gewichtungsfaktoren) sind dann freie Parameter. Man muß dann allerdings ein etwas größeres Potential  $U_m$  von etwa 29 eV wählen.

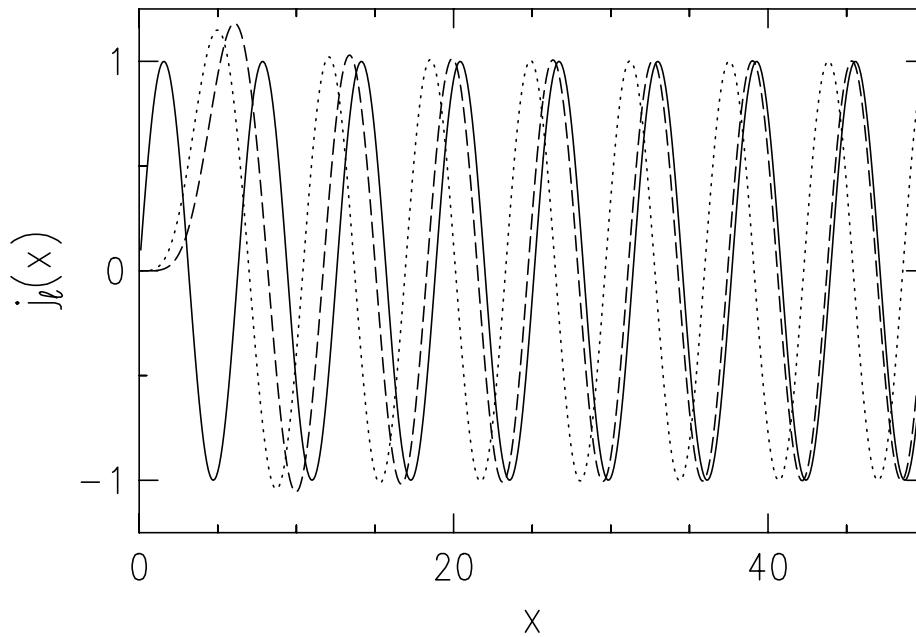


Bild 23: Die beiden sphärischen Besselfunktionen  $j_4(x)$  (gestrichelte Linie) bzw.  $j_3(x)$  (gepunktete Linie). Die erste sphärische Besselfunktion  $j_0(x)$  ist die Sinusfunktion (durchgezogene Linie).

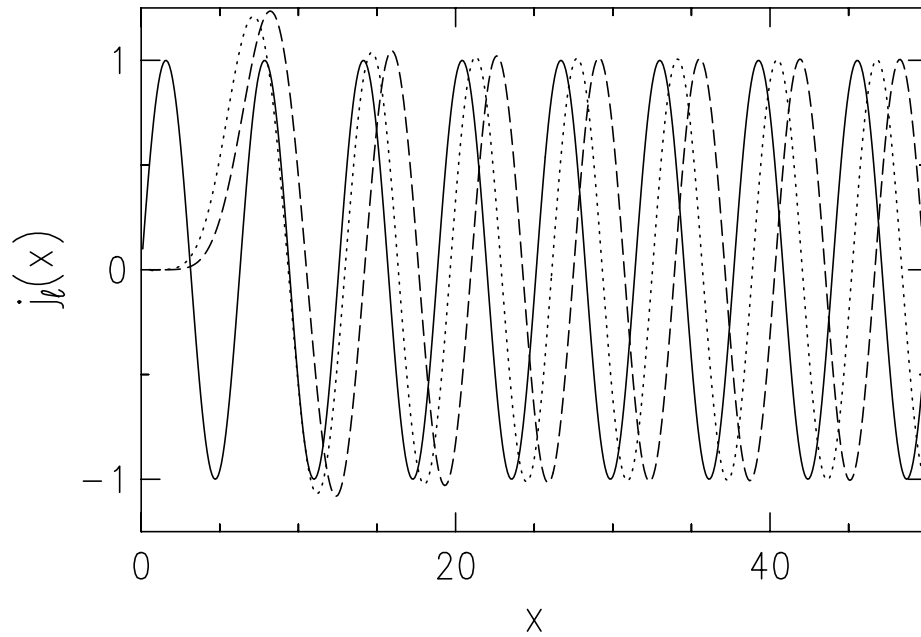


Bild 24: Die Besselfunktionen  $j_6(x)$  (gestrichelt)  $j_5(x)$  (gepunktet). Diese Funktionen sind im asymptotischen Fall relativ zu  $j_4(x)$  bzw.  $j_3(x)$  um den Betrag  $\pi$  phasenverschoben, d.h. die Vorzeichen sind entgegengesetzt, wie man durch einen Vergleich von  $j_6(x)$  mit  $j_0(x)$  (durchgezogene Linie) erkennt.

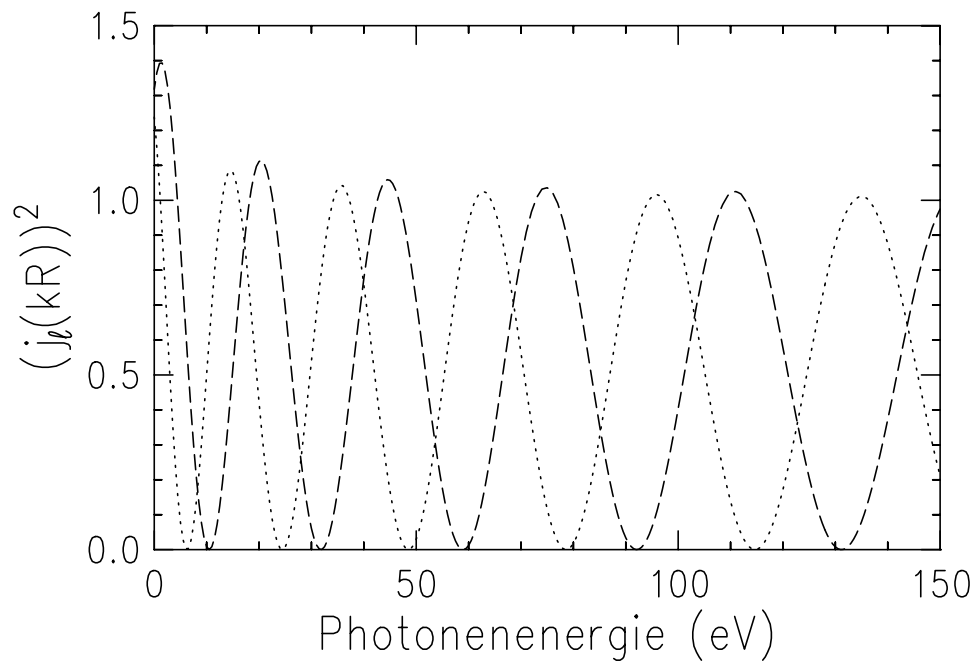


Bild 25: Die Quadrate der sphärischen Besselfunktionen  $j_4(kR)$  (gestrichelte Linie) und  $j_3(kR)$  (gepunktete Linie) geben den Verlauf der Wirkungsquerschnitte für das HOMO bzw. das HOMO-1 des  $C_{60}$  an.

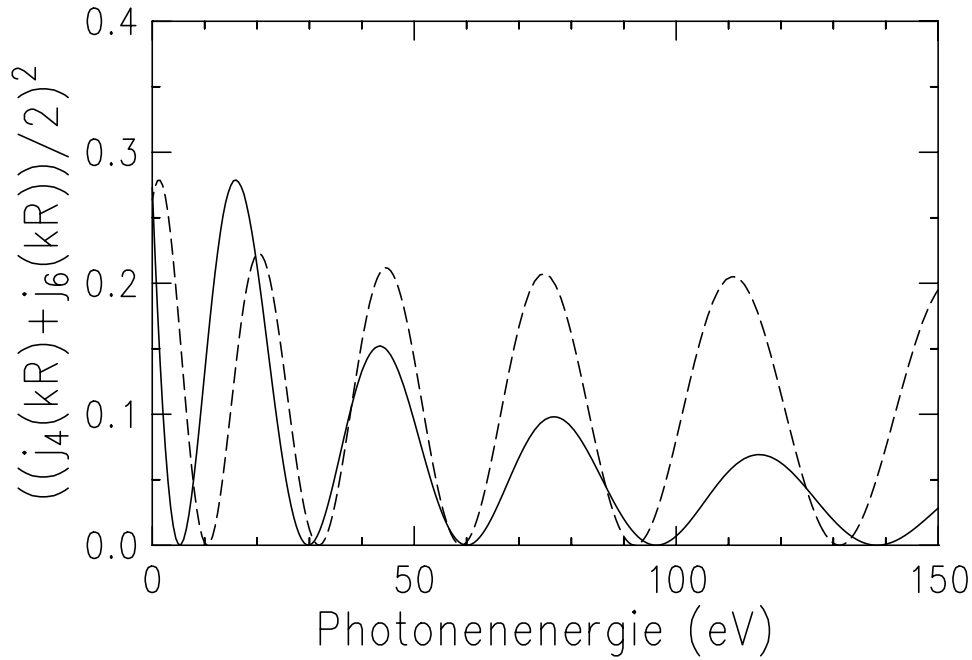


Bild 26: Interferenz der beiden aus dem HOMO emittierten Photoelektronenwellen: Vergleich des Quadrats des arithmetischen Mittelwerts von  $j_4(kR)$  und  $j_6(kR)$  (durchgezogene Linie) mit  $1/5 \cdot j_4(kR)^2$  (gestrichelte Linie). Das Potential beträgt 29 eV bzw. 17,5 eV.

Die Bahndrehimpulse der Elektronen im HOMO und im HOMO-1 sind  $\ell=5$  und  $\ell=4$ . Um diese Terme auszuwerten, benötigt man eine Annahme für das Molekülpotential. Dieses spielt hier nur die Rolle eines freien Parameters und wurde mit Hilfe eines Kurvenanpassungsprogramms so gewählt, daß die quadrierte sphärische Besselfunktion mit den experimentellen Intensitäten, i. e. den Verzweungsverhältnissen  $\sigma_{\text{part}}/\sigma_{\text{total}}$ , befriedigend übereinstimmt. Die so gewählten Werte für die Potentialtiefe in C<sub>60</sub> und C<sub>70</sub> sind  $U_m = 17,5$  eV. Da die sphärischen Besselfunktionen, wie man in Bild 25 erkennt, keine mit zunehmender Photonenenergie abfallenden Oszillationen liefern, wurden diese mittels einer linearen Funktion von  $\hbar\omega$ , welche an die experimentellen Daten angepaßt wurde, moduliert. Die (konstanten und linearen) Koeffizienten der Modulationsfunktion lauten für HOMO: 0,063 und -0,00051 sowie für HOMO-1: 0,047 und -0,00037. Für C<sub>70</sub> lauten die entsprechenden Wertepaare für das "HOMO" 0,031 und -0,00021 sowie für das "HOMO-1" 0,039 und -0,00029.

Ferner wurde ein linearer Untergrund hinzuaddiert.

Einzuwenden wäre, die Übereinstimmung sei rein zufällig, da die Dichte der p-Elektronen an der Kugelschale ( $r=R$ ) kein Maximum, sondern vielmehr eine Nullstelle hat. Die Wellenfunktion der p-Elektronen hat an dieser Stelle eine radiale Knotenfläche und wechselt dort ihr Vorzeichen [14, 92]. Diese Antisymmetrie in bezug auf die Kugelschale hat ihren Grund in der Keulenform eines atomaren p-Orbitals [16]. Die Ausdehnung eines atomaren 2p - Orbitals beträgt etwa 0,13 nm [14]. Da die Besselfunktionen im wesentlichen Sinusfunktionen sind, sind sie, falls sie bei  $r=R$  eine Nullstelle haben, näherungsweise antisymmetrisch zur Kugelfläche. Daher hat das Überlappintegral Minima und Maxima genau bei den Photonenenergien, bei denen die Quadrate der sphärischen Besselfunktionen bei  $r=R$  Nullstellen bzw. Maxima haben. Wie Xu, Tan und Becker [68] gezeigt haben, erhält man praktisch die gleichen Werte für die Minima des Wirkungsquerschnitts, wenn man nunmehr ein

Potential von 78 eV im Inneren der Schale annimmt. Als Schalendicke wurde damals  $\Delta=2\delta=0,10$  nm angenommen.

Eine interessante Frage ist, ob das Modell die Intensitätsoszillationen des  $C_{70}$  richtig zu beschreiben vermag. Dieses Molekül ist rotationselliptisch mit den von Woo et al. [103] berechneten Halbachsen  $2a = 0,798$  nm und  $2b = 2c = 0,715$  nm. Andreoni et al. [104] haben das Ergebnis  $2a = 0,85$  nm und  $2b = 2c = 0,73$  nm erhalten.

Daraus wird nun der effektive Molekülradius  $r_{\text{eff}}$  einer Kugel, deren Oberfläche  $4\pi r_{\text{eff}}^2$  näherungsweise so groß wie die Oberfläche eines Rotationsellipsoids ist, berechnet. Das Photoelektron kann an der Oberfläche des Ellipsoids wieder nach innen reflektiert werden. Die kleine Halbachse sollte so groß wie der  $C_{60}$ -Molekülradius sein [104].

Die Oberfläche eines Rotationsellipsoids mit der einen großen Halbachse  $a$  und den beiden kleinen Halbachsen  $b = c$  ( $b < a$ ) läßt sich näherungsweise berechnen:

$$S \approx \pi ab \left[ 3 + \left( \frac{b}{a} \right)^2 \right] \quad (7)$$

$$S \approx 2\pi b \left[ \frac{3}{2}(a+b) - \sqrt{ab} \right] \quad (8)$$

Ein Rotationsellipsoid mit zwei großen Halbachsen  $a$  und einer kleinen Halbachse  $b$  hätte eine um den Faktor  $a/b$  größere Oberfläche. Setzt man nun  $a = 0,399$  nm und  $b = R = 0,354$  nm in obige Formeln ein, so erhält man die effektiven Molekülradien  $R_{\text{eff}} = 0,366$  nm bzw.  $R_{\text{eff}} = 0,365$  nm. Die Wirkungsquerschnittsoszillationen wurden mit dem kleineren der beiden Werte berechnet. Die Periodizität der Oszillationen ist dann durch  $j_{\ell}(kR_{\text{eff}})^2$  gegeben. Als effektive Drehimpulse der auslaufenden  $C_{70}$ -Photoelektronen wurden  $\ell=4$  und  $\ell=3$  für das "HOMO" bzw. das "HOMO-1" angenommen. Soweit bekannt, sind bislang keine "effektiven" Drehimpulsquantenzahlen für die obersten  $C_{70}$ -Molekülorbitale veröffentlicht worden. Aus des Photoelektronenspektren wurden die Bindungsenergien dieser beiden Molekülorbitale entnommen: 8,0 eV bzw. 9,5 eV.

## 7 Literaturverzeichnis

- [1] H. Kroto, J. Heath, S. O'Brien, R. Curl, and R. Smalley, *Nature* **318**, 162 (1985).
- [2] R. Curl and R. Smalley, *Sci. Am.* **265**(4), 32 (1991).
- [3] W. Krätschmer, L. Lamb, K. Fostiropoulos, and D. Huffman, *Nature* **347**, 354 (1990).
- [4] J. Weaver and D. Poirier, in: *Solid State Physics*, Vol. 48, edited by H. Ehrenreich and F. Spaepen (Academic Press, New York, 1994) .
- [5] M. Golden, M. Knupfer, J. Fink, J. Ambruster, T. Cummins, H. Romberg, M. Roth, M. Sing, M. Schmidt, and E. Sohmen, *J. Phys. Condens. Matter* **7**, 8219 (1995).
- [6] M. Dresselhaus, G. Dresselhaus, and P. Eklund, *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes* (Academic Press, New York, 1996).
- [7] G. Gensterblum, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **81**, 89 (1996).
- [8] D. Lichtenberger, M. Jatcko, K. Nebesny, C. Ray, D. Huffman, and L. Lamb, in *Clusters and Cluster-Assembled Materials*, Vol. 206, edited by R. Averback, D. Nelson and J. Bernholc (Mat. Res. Soc., Pittsburgh, 1991), p. 673.
- [9] D. Lichtenberger, M. Rempe, and S. Gogosha, *Chem. Phys. Lett.* **198**, 454 (1992).
- [10] M. Biermann, M. Neeb, F. Johnen, and S. Krummacher, in *Proceedings of ECS Symposium on "Fullerenes: Chemistry, Physics and New Directions VI"*, Vol. 94-24, edited by K. M. Kadish and R. S. Ruoff (The Electrochemical Society, Inc., San Francisco, 1994), p. 952.
- [11] M. Biermann, Dissertation, Universität zu Köln 1994, unveröffentlicht.
- [12] P. Benning, D. Poirier, N. Troullier, J. Martins, J. Weaver, R. Haufler, L. Chibante, and R. Smalley, *Phys. Rev. B* **44**, 1962 (1991).
- [13] J. Wu, Z. Shen, D. Dessau, R. Cao, D. Marshall, P. Pianetta, I. Lindau, X. Wang, J. Terry, D. King, B. Wells, D. Elloway, H. Wendt, C. Brown, H. Hunziker, and M. d. Vries, *Physica C* **197**, 251 (1992).
- [14] G. Gallup, *Chem. Phys. Lett.* **187**, 187 (1991).
- [15] M. Savina, L. Lohr, and A. Francis, *Chem. Phys. Lett.* **205**, 200 (1993).
- [16] J. Platt, *J. Chem. Phys.* **17**, 484 (1949).
- [17] R. Haddon, *Nature* **367**, 214 (1994).
- [18] M. Saunders, H. Jimenez-Vazques, R. Cross, S. Mroczkowski, D. Freedberg, and F. Anet, *Nature* **367**, 256 (1994).
- [19] A. Hirsch, *Chemie i. u. Zeit* **28**, 79 (1994).
- [20] S. Saito and A. Oshiyama, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 2637 (1991).
- [21] J. Heath, R. Curl, and R. Smalley, *J. Chem. Phys.* **87**, 4236 (1987).
- [22] R. Curl and R. Smalley, *Science* **242**, 1017 (1988).

- [23] R. Knauer, *MPG-Spiegel* **1**, 8 (1995).
- [24] G. Barton and C. Eberlein, *J. Chem. Phys.* **95**, 1512 (1991).
- [25] A. Burose, T. Dresch, and A. Ding, in: *Electronic properties of fullerenes, Springer Series in solid state sciences* Vol. 117, edited by H. Kuzmany, J. Fink, M. Mehring and S. Roth (Springer, Heidelberg, 1993) p. 110.
- [26] J. Keller and M. Coplan, *Chem. Phys. Lett.* **193**, 89 (1992).
- [27] A. Hebard, *Physics Today* **45(11)**, 26 (1992).
- [28] K. Codling, in: *Synchrotron Radiation*, edited by C. Kunz (Springer, Heidelberg, 1979) p. 231.
- [29] J. Rost, *J. Phys. B.* **28**, L601 (1995).
- [30] M. O. Krause, in: *Synchrotron Radiation Research*, edited by H. Winnick and S. Doniach (Plenum Press, New York, 1980) p. 101 .
- [31] J. Berkowitz, *Photoabsorption, Photoionization, and Photoelectron Spectroscopy* (Academic Press, New York, 1979).
- [32] J.-J. Yeh, *Atomic calculation of photoionization cross sections and asymmetry parameters* (Gordon and Breach Science Publishers, Langhorne, 1993).
- [33] J. Cooper and R. N. Zare, *J. Chem. Phys.* **48**, 942 (1968).
- [34] W. Peatman, C. Carbone, W. Gudat, W. Heinen, P. Kuske, J. Pflüger, F. Schäfers, and T. Schroeter, *Rev. Sci. Instrum.* **60**, 1445 7 (1989).
- [35] O. Björneholm, F. Federmann, C. Larsson, U. Hahn, A. Rieck, S. Kakar, T. Möller, A. Beutler, and F. Fössing, *Rev. Sci. Instrum.* **66**, 1732 (1995).
- [36] R. Feynman, *The Feynman Lectures on Physics, Vol. I-34* (Addison Wesley, Reading, 1963).
- [37] H. Winick, in: *Synchrotron Radiation Research*, edited by H. Winick and S. Doniach (Plenum, New York, 1980) p. 11.
- [38] C. Kunz, in: *Synchrotron Radiation, Topics in Current Physics* edited by C. Kunz (Springer-Verlag, Heidelberg, 1979) .
- [39] U. Becker, *Vacuum* **38**, 597 (1988).
- [40] H. G. Kerkhoff, Dissertation, Technische Universität Berlin 1991, unveröffentlicht.
- [41] R. Wehlitz, Dissertation, Technische Universität Berlin 1991, unveröffentlicht.
- [42] B. Langer, Dissertation, Technische Universität Berlin (AMS Press, New York, 1992).
- [43] O. Hemmers, Dissertation, Technische Universität Berlin (AMS Press, New York, 1993)
- [44] K. Wieliczek, Diplomarbeit, Technische Universität Berlin 1995, unveröffentlicht.
- [45] M. G. White, R. A. Rosenberg, G. Gabor, E. D. Poliakoff, G. Thornton, S. H. Southworth, and D. A. Shirley, *Rev. Sci. Instrum.* **50**, 1268 (1979).
- [46] R. Hölzel, Diplomarbeit, Technische Universität Berlin 1985, unveröffentlicht.



- [47] J. Viefhaus, Diplomarbeit, Technische Universität Berlin 1990, unveröffentlicht.
- [48] K. Ross and B. Sonntag, *Rev. Sci. Instrum.* **66**, 4409 (1995).
- [49] F. Wuilleumier and M. O. Krause, *J. Electr. Spectr. Relat. Phenom.* **15**, 15 (1979).
- [50] H. Steger, J. de Vries, B. Kamke, W. Kamke, and T. Drewello, *Chem. Phys. Lett.* **194**, 452 (1992).
- [51] R. Yoo, B. Rusic, and J. Berkowitz, *J. Chem. Phys.* **96**, 911 (1992).
- [52] R. Wehlitz, F. Heiser, O. Hemmers, B. Langer, A. Menzel, and U. Becker, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 3764 (1991).
- [53] U. Becker, R. Wehlitz, O. Hemmers, B. Langer, and A. Menzel, *Phys. Rev. Lett.* **63**, 1054 (1989).
- [54] J. Viefhaus, Dissertation, Technische Universität Berlin 1997, unveröffentlicht.
- [55] T. Liebsch, O. Plotzke, F. Heiser, U. Hergenhahn, O. Hemmers, R. Wehlitz, J. Viefhaus, B. Langer, S. B. Whitfield, and U. Becker, *Phys. Rev. A* **52**, 457 (1995).
- [56] G. Bertsch, A. Bulgac, D. Tománek, and Y. Wang, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 2690 (1991).
- [57] P. Lambin, A. Lucas, and J. Vignerón, *Phys. Rev. B* **46**, 1794 (1992).
- [58] G. Wendin and B. Wästberg, *Phys. Rev. B* **48**, 14764 (1993).
- [59] I. V. Hertel, H. Steger, J. de Vries, B. Weisser, C. Menzel, B. Kamke, and W. Kamke, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 784 (1992).
- [60] H. Yasumatsu, T. Kondow, H. Kitagawa, K. Tabayashi, and K. Shobatake, *J. Chem. Phys.* **104**, 899 (1996).
- [61] J. Abrefah, D. Olander, M. Baloch, and W. Siekhaus, *Appl. Phys. Lett.* **60**, 1313 (1992).
- [62] O. Gunnarson, S. Salpathy, O. Jepsen, and O. Anderson, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 3002 (1991).
- [63] J. Weaver, J. Martins, T. Komeda, Y. Chen, T. Ohno, G. Kroll, N. Troullier, R. Haufler, and R. Smalley, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 1741 (1991).
- [64] G. Wertheim, *Phys. Rev. B* **51**, 10248 (1995).
- [65] T. Liebsch, O. Plotzke, R. Hentges, A. Hempelmann, U. Hergenhahn, F. Heiser, J. Viefhaus, U. Becker, and Y. Xu, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **79**, 419 (1996).
- [66] A. Rüdel et al., (to be published) (1997).
- [67] V. Langlais, Dissertation, Université de la Méditerranée, Aix-Marseille II 1996, unveröffentlicht.
- [68] Y. B. Xu, M. Q. Tan, and U. Becker, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 3538 (1996).
- [69] U. Becker and D. A. Shirley, in: *VUV and Soft X-Ray Photoionization*, edited by U. Becker and D. A. Shirley (Plenum Press, New York, 1996) .

- [70] S. Krummacher, M. Biermann, M. Neeb, A. Liebsch, and W. Eberhardt, Phys. Rev. B **48**, 8424 (1993).
- [71] H. Werner, T. Schedel-Niedrig, M. Wohlers, D. Herein, B. Herzog, R. Schlögl, M. Keil, A. M. Bradshaw, and J. Kirschner, J. Chem. Soc. Faraday Trans. **90**, 403 (1994).
- [72] H. Köppe, Dissertation, Technische Universität Berlin 1995, unveröffentlicht.
- [73] B. Kempgens, H. M. Köppe, A. Kivimäki, M. Neeb, K. Maier, U. Hergenhahn, and A. M. Bradshaw, Phys. Rev. Lett. **97**, 35 (1997).
- [74] J. Karvonen, E. Nommiste, H. Aksela, and S. Aksela, J. Chem. Phys. **106**, 3466 (1997).
- [75] M. Ya. Amusia, I. Lee, and V. Kilin, Phys. Rev. A **45**, 4576 (1992).
- [76] M. Krause, J. Phys. Chem. Ref. Data **8**, 307 (1979).
- [77] S. Aksela, E. Nömmiste, J. Jauhiainen, E. Kukku, J. Karvonen, H. Berry, S. Sorensen, and H. Aksela, Phys. Rev. Lett. **75**, 2112 (1995).
- [78] H. Schlaich, M. Muccini, J. Feldmann, H. Bässler, E. Göbel, R. Zamboni, C. Taliani, J. Erxmeyer, and A. Weidinger, Chem. Phys. Lett. **236**, 135 (1995).
- [79] M. Muccini, R. Danieli, R. Zamboni, C. Taliani, H. Mohn, W. Müller, and H. ter-Meer, Chem. Phys. Lett. **245**, 107 (1995).
- [80] C. Enkvist, S. Lunell, B. Sjörgren, S. Svensson, P. Brühwiler, A. Nilsson, A. Maxwell, and N. Martensson, Phys. Rev. B **48**, 14629 (1993).
- [81] J. Berkowitz, E. Rühl, and H. Baumgärtel, in: *VUV- and soft X-ray photoionization studies*, edited by U. Becker and D. A. Shirley (Plenum, New York, 1996) .
- [82] G. Gensterblum, K. Hevesi, B. Yan, L. Yu, J. Pireaux, P. Thiry, R. Caudano, A. Lucas, D. Bernaerts, S. Amelinckx, G. v. Tendeloo, G. Bendele, T. Buslaps, R. Johnson, M. Foss, R. Feidenhansl, and G. Le-Lay, Phys. Rev. B. **50**, 11981 (1994).
- [83] U. Gelius, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **5**, 985 (1974).
- [84] M. Knupfer, D. Poirier, and J. Weaver, Phys. Rev. B **49**, 2281 (1994).
- [85] T. Liebsch, R. Hentges, A. Rüdell, J. Viefhaus, U. Becker, and R. Schlögl, Chem. Phys. Lett. in press (1997).
- [86] S. Hino, K. Matsumoto, S. Hagesawa, K. Kamiya, H. Inokucki, T. Morikawa, T. Takahashi, K. Seki, K. Kikuchi, S. Suzuki, I. Ikemoto, and Y. Achiba, Chem. Phys. Lett. **190**, 169 (1992).
- [87] S. Hino, K. Umishita, K. Iwasaki, T. Miyazaki, K. Kikuchi, and Y. Achiba, Phys. Rev. B **53**, 7496 (1996).
- [88] O. Frank and J. Rost, Z. Phys. D **38**, 59 (1996).
- [89] O. Frank and J. Rost, Chem. Phys. Lett. **271**, 367 (1997).
- [90] S. L. Molodtsov, A. Gutierrez, M. Domke, and G. Kaindl, Europhys. Lett. **19**, 369 (1992).

- [91] W. David, R. Ibberson, J. Matthewman, K. Prassides, T. Dennis, J. Hare, H. Kroto, R. Taylor, and D. Walton, *Nature* **353**, 147 (1991).
- [92] J. Martins, N. Troullier, and J. Weaver, *Chem. Phys. Lett.* **180**, 457 (1991).
- [93] L. Wang, J. Conceicao, C. Jin, and R. Smalley, *Chem. Phys. Lett.* **182**, 5 (1991).
- [94] R. Haufler, L. Wang, L. Chibante, C. Jin, J. Conceicao, Y. Chai, and R. Smalley, *Chem. Phys. Lett.* **179**, 449 (1991).
- [95] G. Javahery, H. Wincel, S. Petrie, and D. Bohme, *Chem. Phys. Lett.* **204**, 467 (1993).
- [96] C. Frum, R. Engleman, H. Hedderich, P. Bernath, L. Lamb, and D. Huffman, *Chem. Phys. Lett.* **176**, 504 (1991).
- [97] A. Schmalz, P. Staudt, H. Heß, R. Weckwerth, A. Ding, M. Fieber-Erdmann, V. Grill, P. Schreier, T. Märk, J. Laskin, and C. Lifschitz, *BESSY Annual Report* p.177 (1995).
- [98] P. Heiney, J. Fischer, A. McGhie, W. Romanow, A. Denenstein, J. McCauley, A. Smith, and D. Cox, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 2911 (1991).
- [99] A. Hamed, Y. Sun, Y. Tao, R. Meng, and P. Hor, *Phys. Rev. B* **47**, 10873 (1993).
- [100] A. Hebard, R. Haddon, R. Fleming, and A. Kortan, *Appl. Phys. Lett.* **59**, 2109 (1991).
- [101] H. Hagen, E. Meijer, G. Mooij, D. Frenkel, and H. Lekkerkerker, *Nature* **365**, 425 (1993).
- [102] S. Flügge, *Practical quantum mechanics* (Springer, Heidelberg, 1974).
- [103] S. Woo, E. Kim, and Y. Lee, *Phys. Rev. B* **47**, 6721 (1993).
- [104] W. Andreoni, F. Gygi, and M. Parrinello, *Chem. Phys. Lett.* **189**, 241 (1992).

## 8 Vielen Dank...

Herr **Prof. Peter Zimmermann** erklärte sich freundlicherweise zur akademischen Betreuung bereit.

Mein Doktorvater **Prof. Uwe Becker** hat das Thema dieser Arbeit vorgeschlagen. Stets war Zeit und Gelegenheit zur intensiven Betreuung und zur Klärung von Unklarheiten vorhanden.

Die Mitarbeiter seiner Arbeitsgruppe, insbesondere Herr **Ralf Wehlitz** und Herr **Burkhard Langer**, haben mir die Einarbeitung in das Gebiet der Fluzeitspektroskopie wesentlich erleichtert. Ohne den erheblichen Einsatz von **Herrn Rainer Hentges** wären die Messungen wohl kaum erfolgreich gewesen.